

**Halogeno- und Pseudohalogenokomplexe
des Methyllithiums und des Dimethylmagnesiums**

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

**Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**von
Achim Klopsch
aus Arras/Sachsen**

Marburg/Lahn 1974

Halogeno- und Pseudohalogenokomplexe des Methyllithiums und des Dimethylmagnesiums

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Achim Klopsch
aus Arras/Sachsen

Marburg/Lahn 1974



Vom Fachbereich Chemie der Philipps - Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 19. 6. 1974

Tag der mündlichen Prüfung am 26. 6. 1974

Berichterstatter : Prof. Dr. K. Dehnicke

Mitberichterstatter : Prof. Dr. K. Dimroth

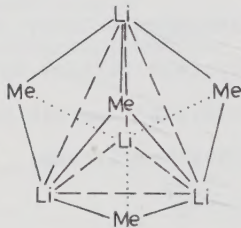
Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	Seite	1
II. Die Ausgangsverbindungen		7
1. LiCH_3		7
1.1. Darstellung und Eigenschaften		7
1.2. Struktur		9
1.2.1. Struktur in festem Zustand		9
1.2.2. Struktur in Lösung		11
1.3. Schwingungsspektrum		12
1.4. Komplexe von LiCH_3		13
2. $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$		15
2.1. Darstellung und Eigenschaften		15
2.2. Struktur		16
2.2.1. Struktur im festen Zustand		16
2.2.2. Struktur in Lösung		17
2.3. Schwingungsspektrum		19
2.4. Komplexe von $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$		21
3. Tetramethylammoniumsalze $[\text{NMe}_4]\text{X}$		24
III. Reaktion von MeLi mit $[\text{NMe}_4]\text{X}$		25
1. Reaktion von MeLi mit $[\text{NMe}_4]\text{CN}$		25
1.1. Darstellung und Eigenschaften von $\{\text{NMe}_4[\text{MeLiCN}]\}_4$		25
1.2. Schwingungsspektrum von $\{\text{NMe}_4[\text{MeLiCN}]\}_4$		26
1.3. Einsatz verschiedener Molverhältnisse $\text{MeLi}/[\text{NMe}_4]\text{CN}$		31
2. Reaktion von MeLi mit $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$		32
3. Reaktion von MeLi mit CsN_3		35

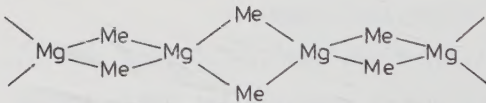
4.	Reaktion von MeLi mit $[\text{NMe}_4]\text{SCN}$	36
5.	Versuche zur Reaktion von MeLi mit komplexen Cyaniden	40
IV.	Reaktionen von Me_2Mg mit $[\text{NMe}_4]\text{X}$	41
1.	Reaktion von Me_2Mg mit $[\text{NMe}_4]\text{CN}$	41
1.1.	$\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{CN}]\}_2$	41
1.1.1.	Darstellung und Eigenschaften	41
1.1.2.	Schwingungsspektrum	42
1.2.	$\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgCN}]\}_4$	50
1.2.1.	Darstellung und Eigenschaften	50
1.2.2.	Schwingungsspektrum	51
2.	Reaktion von Me_2Mg mit $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$	57
2.1.	$\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{N}_3]\}_2$	57
2.1.1.	Darstellung und Eigenschaften	57
2.1.2.	Schwingungsspektrum	58
2.2.	$\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgN}_3]\}_2$	65
2.2.1.	Darstellung und Eigenschaften	65
2.2.2.	Schwingungsspektrum	66
2.3.	$(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{N}_3)_2]$	71
2.3.1.	Darstellung	71
2.3.2.	IR-Spektrum	72
3.	Reaktion von Me_2Mg mit $[\text{NMe}_4]\text{OCN}$	75
3.1.	$\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{NCO}]\}_2$	75
3.1.1.	Darstellung und Eigenschaften	75
3.1.2.	Schwingungsspektrum	76
3.2.	$(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{NCO})_2]$	80
3.2.1.	Darstellung	80

3.2.2.	IR-Spektrum	81
3.3.	Versuche zur Darstellung von $\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgNCO}]$	84
4.	Reaktion von Me_2Mg mit $[\text{NMe}_4]\text{SCN}$	85
4.1.	$\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgSCN}]\}_2$	85
4.1.1.	Darstellung und Eigenschaften	85
4.1.2.	Schwingungsspektrum	86
5.	Reaktion von Me_2Mg mit $[\text{NMe}_4]\text{F}$	91
5.1.	$\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{F}]\}_2$	91
5.1.1.	Darstellung und Eigenschaften	91
5.1.2.	Schwingungsspektrum	92
5.2.	Versuche zur Darstellung von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{MgF}_2]$	98
5.3.	Versuche zur Darstellung von $\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgF}]$	100
6.	Reaktion von Me_2Mg mit $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$	101
6.1.	$\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgCl}]\}_2$	101
6.1.1.	Darstellung und Eigenschaften	101
6.1.2.	Schwingungsspektrum	102
7.	Versuche zur Reaktion von Me_2Mg mit $[\text{NMe}_4]\text{Br}$	107
8.	Versuche zur Reaktion von Me_2Mg mit kom- plexen Cyaniden	108
V.	Experimenteller Teil	109
1.	$\{\text{NMe}_4[\text{MeLiCN}]\}_4$	109
2.	$\{\text{NMe}_4[\text{MeLiSCN}]\}_4$	109
3.	$\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{CN}]\}_2$	110
4.	$\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgCN}]\}_4$	110
5.	$\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{N}_3]\}_2$	110
6.	$\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgN}_3]\}_2$	110

Auffüllung der energetisch günstigen Orbitale kann auf verschiedene Weise erfolgen. Die eine Möglichkeit liegt in einer Assoziation, die beim Methyllithium zu einem Tetrameren¹¹, beim Dimethylmagnesium zu einem polymeren Kettenmolekül¹² führt. Dabei werden Mehrzentrenbindungen ausgebildet, die die Koordinationsstellen des Metallatoms absättigen:



(Abb. 1)



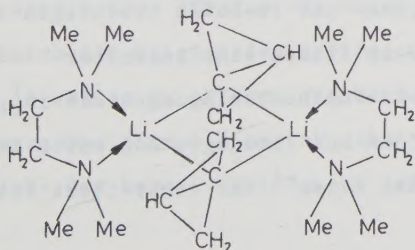
(Abb. 2)

Die andere Möglichkeit besteht in der Bildung eines Lewis-Säure-Base-Komplexes unter Aufbrechen der Aggregate, wobei hier die Auffüllung nicht besetzter Orbitale durch freie Elektronenpaare der Base (L) bewerkstelligt wird; schematisch zu formulieren als $R_n M \leftarrow L$.

Reaktionen von lithiumorganischen Verbindungen mit Lewis-Basen sind vielfältig untersucht worden.

Mit Methoden zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung und Dampfdruckerniedrigung, sowie der Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten und kernmagnetischer Resonanzmessungen wurden Wechselwirkungen von Alkylolithium mit Äthern¹³, Aminen¹⁴ und Alkoholen¹⁵ nachgewiesen.

In anderen Fällen konnten Säure-Base-Addukte isoliert werden, unter anderem $\text{BuLi} \cdot \text{SMe}_2$ ¹⁶, Ätherate wie $\text{MeLi} \cdot \text{LiBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ¹⁷ oder $2\text{PhLi} \cdot \text{LiBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ¹⁸ sowie $n\text{-BuLi} \cdot \text{TMÄL}$ ¹⁹ (TMÄL = Tetramethyläthylendiamin), Benzyl-lithium-Triäthylendiamin²⁰ und Bicyclo [1.1.0] $\text{BuLi} \cdot \text{TMÄL}$ ²¹. Die beiden letzteren Komplexe sind kristallographisch untersucht worden. Im Benzyl-lithium-Triäthylendiamin liegt eine polymere Kettenstruktur, bestehend aus Li^+ und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}^-$ vor mit an Li^+ -Ionen koordinierten $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$ -Liganden. Eine interessante, ungewöhnliche Struktur besitzt das Bicyclo [1.1.0] $\text{BuLi} \cdot \text{TMÄL}$. Das dimere Molekül besteht aus $\text{Li} \cdot \text{TMÄL}$ -Bauteilen und verbrückenden Bicyclo [1.1.0] Butyl-Gruppen. Damit erhalten die Lithium-Atome eine annähernd tetraedrische Umgebung:



Da Magnesiumalkyle eine starke Lewis-Acidität zeigen, wie Strohmeier und Hümpfner²² durch Messungen und Vergleiche der Dipolmomente von Dialkylverbindungen von Metallen der zweiten Haupt- und Nebengruppe nachwiesen, konnte eine Reihe von Addukten von Magnesiumalkylen mit Lewis-Basen isoliert werden.

Mit Aminen als Lewis-Basen wurden Verbindungen wie $s\text{-Bu}_2\text{Mg} \cdot \text{TÄD}$ ²³ (TÄD=Triäthylendiamin), $s\text{-Bu}_2\text{Mg} \cdot \text{MTÄD}$ ²³ (MTÄD=Methyltriäthylendiamin), $i\text{-Pr}_2\text{Mg} \cdot \text{TMÄD}$ ²⁴ und $t\text{-Bu}_2\text{Mg} \cdot \text{TMÄD}$ ²⁴ dargestellt und mit Hilfe von NMR-Daten und Molekulargewichtsbestimmungen charakterisiert.

Hauptsächlich diese beiden Methoden sind auch für Addukte von Magnesiumorganylen mit Äthern angewendet worden, um Hinweise über Strukturen zu erhalten. Einige Beispiele für diesen Verbindungstyp sind $\text{Ph}_2\text{Mg} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ²⁵, $t\text{-Bu}_2\text{Mg} \cdot \text{Dioxan}$ ²⁴ und $t\text{-Bu}_2\text{Mg} \cdot 2\text{THF}$ ²⁴.

Schließlich sollen noch einige Komplexe erwähnt werden, in denen das Hydrid-Ion als Lewis-Base gegenüber Magnesiumalkylen und -arylen fungiert. Ashby und Arnott²⁶ konnten folgende Verbindungen darstellen:

$\text{K}[(\text{Ph}_2\text{Mg})_2\text{H}]$, $\text{K}[s\text{-Bu}_2\text{MgH}]$ und $\text{Na}[(s\text{-Bu}_2\text{Mg})_2\text{H}]$. Molekulargewichtsmessungen, NMR- und IR-Daten bestätigen die Komplexbildung. Die Autoren finden eine gegenüber $s\text{-Bu}_2\text{Mg}$ veränderte (Mg-C)-Valenzschwingungsbande in den Komplexen $s\text{-Bu}_2\text{Mg} \cdot \text{KH}$ und $(s\text{-Bu}_2\text{Mg})_2 \cdot \text{NaH}$, wobei im ersten Fall die Bande bei 521cm^{-1} nur verbreitert ist,

im Fall des $(s\text{-Bu}_2\text{Mg})_2 \cdot \text{NaH}$ jedoch zusätzlich eine neue Bande bei 515cm^{-1} entsteht.

Komplexe von Lithium- und Magnesiumorganylen haben einen großen Anwendungsbereich in der Chemie gefunden, vor allem bei Alkylierungs- und Metallierungsreaktionen, bei Telo- und Polymerisationen. Einen Überblick über die Anwendung der entsprechenden Lithium - Verbindungen geben Eberhardt²⁷ und Brown²⁸, über Magnesium - Verbindungen Erusalimski et al²⁹.

Die Darstellung und Charakterisierung von komplexen Alkylolithium- und Dialkylmagnesium - Halogeniden und - Pseudohalogeniden könnte einen Beitrag zu diesem Thema erbringen, ebenso für einen weiteren angrenzenden Bereich, den der Grignard - Verbindungen.

Für Verbindungen des Typs RMgX werden vielfältige Strukturmöglichkeiten diskutiert^{30,31}.

Die zahlreichen Veröffentlichungen in den letzten Jahren auf diesem Gebiet ermöglichen heute eine Reihe von grundsätzlichen, gesicherten Aussagen, allerdings erfordern viele strukturelle Aspekte noch weitere Forschung, insbesondere bezüglich der verbrückenden Alkyl- und Halogenid - Gruppen.

Eine Arbeit über Addukte von Methyllithium und Dimethylmagnesium mit Halogeniden und Pseudohalogeniden des Typs $[\text{NMe}_4]\text{X}$ sollte zu offenen Fragen der aufgezeigten Forschungsgebiete neue Hinweise geben können.

Die Wahl der Methylverbindungen erfolgte im Hinblick auf

die schwingungsspektroskopische Auswertung der Komplexe, die durch höhere Alkylgruppen erschwert wird. Da Lithium und Magnesium durch die Schrägbeziehung des Periodensystems in enger Verwandtschaft stehen, konnten ähnliche Verbindungen und damit möglicherweise Übertragungen auf das jeweils andere Element erwartet werden.

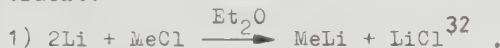
Das Tetramethylammonium - Kation sollte wegen seiner räumlichen Größe geeignet sein, den komplexen Organometall - Halogeniden und - Pseudohalogeniden eine ausreichende thermodynamische Stabilität zu verleihen.

II. Die Ausgangsverbindungen

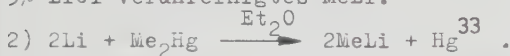
1. LiCH_3

1.1. Darstellung und Eigenschaften

Zur Darstellung von MeLi kommen fünf Verfahren in Betracht:



Bei diesem Verfahren erhält man immer ein mit mindestens 5% LiCl verunreinigtes MeLi .



Nach beendeter Reaktion wird ausgefallenes MeLi abgetrennt,

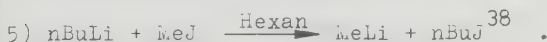
wobei allerdings wiederum kein reines Produkt erhalten

wird. Das anwesende EtLi konnten Krohmer und Goubeau³⁵

durch Auffangen von Äthylen neben Methan nach Hydrolyse des MeLi und durch entsprechende IR-Banden nachweisen.

Ähnliche Ergebnisse erbrachten röntgenographische Untersuchungen, die gemischte $\text{MeLi} - \text{EtLi} - \text{Aggregate}$ zeigten.³⁶

Die gleiche prinzipielle Schwierigkeit taucht bei der nächsten Darstellungsmethode auf:



Dieses Verfahren liefert wie das unter 1) beschriebene ein

mit ca. 5% Lithiumhalogenid verunreinigtes MeLi , was sich

im Schwingungsspektrum allerdings nicht bemerkbar macht.

Da schon geringe Mengen Lithiumhalogenid Lithiumorganyle in ihrer Reaktivität beeinflussen³⁹, wurde MeLi nur nach der Methode 2) dargestellt.

Man erhielt dabei eine ätherische MeLi-Lösung, deren Gehalt nach Hydrolyse mit 0,1n HCl bestimmt wurde.⁴⁰ Die Konzentration der Lösung betrug je nach eingesetzter Äthermenge 0,6-0,8m. Nach Abpumpen des Lösungsmittels resultierte das solvatfreie MeLi als weißes Pulver. Die Substanz ist extrem sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich, was sich in einem spontanen Entflammen an der Luft und in der heftigen Reaktion mit Wasser bemerkbar macht. Sie schmilzt bei 240⁰ unter Zersetzung, wobei Lithiummethylen und Methan entstehen.³² MeLi ist in Äthern löslich, dagegen nicht in Kohlenwasserstoffen. Die Beständigkeit der Diäthyläther-Lösung des MeLi ist im Vergleich zu anderen Alkylolithium-Verbindungen relativ groß⁴¹; der Gehalt einer 0,54m Lösung von MeLi in Et₂O beträgt nach einem Jahr bei Raumtemperatur noch 0,14m. Ein stärker basisches Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran erfährt eine stärkere Ätherspaltung und fordert damit den Abbau des MeLi zu ROLi.⁴¹ Die genannten Eigenschaften des MeLi bedingen die ausschließliche Handhabung unter trockenem, sauerstofffreiem N₂ oder im Hochvakuum.

1.2. Struktur

1.2.1. Struktur im festen Zustand

Die Kristallstrukturanalyse¹¹ anhand einer Pulveraufnahme des MeLi zeigt, daß ein Tetrameres $[\text{MeLi}]_4$ der Symmetrie T_d vorliegt. Dabei bilden vier Lithiumatome ein reguläres Tetraeder, über dessen Flächen die Methylgruppen derart angeordnet sind, daß die H-Atome jeweils zu den drei benachbarten Li-Atomen "auf Lücke" stehen. (s. Abb. 1, S. 2)

Die vierte Koordinationsstelle des Lithiums ist formal durch eine Methylgruppe aus der benachbarten $[\text{MeLi}]_4$ -Einheit besetzt, wobei eine Methylgruppe dieser Einheit trotz nahezu gleicher (C-Li)-Abstände nicht in gleicher Weise wie die eigenen Methylgruppen zur Bindung beitragen kann, da sie mit der Seite der Wasserstoffatome auf das Li-Atom zeigt. Deshalb sollte die Elektronenkonfiguration des Lithiums zwischen einer sp^3 - und sp^2 -Hybridisierung liegen.⁴²

Lithium und Kohlenstoff sind über Vierzentren-Elektronenmangel - Bindungen verknüpft. Der ionische Anteil der Bindung ist in seinem Wert noch umstritten.

Nach MO-Berechnungen wird eine Überschußladung von nahezu $1e^-$ am Kohlenstoff gegenüber einer unpolaren kovalenten Bindung gefunden⁴³, dagegen von anderer Seite³⁸ ein wesentlich niedrigerer ionischer Bindungsanteil, der durch eine Überschußladung von $0,1e^-$ am Kohlenstoff charakterisiert wird. Der letzte Wert entstammt einer Schätzung aufgrund der chemischen Verschiebung der ^{13}C -Resonanz des

MeLi, gelöst in Et_2O , THF oder Et_3N . Die Gültigkeit eines
derart niedrigen Wertes muß allerdings bezweifelt wer-
den, da er im Widerspruch zu allen bisherigen Hinwei-
sen⁴⁴ und Abschätzungen⁴⁵ des ionischen Anteils der
(Li-C)- Bindung steht.

1.2.2. Struktur in Lösung

Der Aggregatzustand von MeLi in Lösung wurde mit Hilfe von ebullioskopischen Messungen⁴⁶, Lampfdruckmessungen⁴⁷ und NMR-Daten^{38,48} ermittelt.

Wittig und Mitarbeiter⁴⁶ fanden einen Assoziationsgrad von 3 für MeLi in siedendem Äther, während die später durchgeführten Untersuchungen einen Assoziationsgrad von 4 ergaben. Dabei wurden eine ca. 0,1m MeLi-Lösung sowohl in Diäthyläther als auch in Tetrahydrofuran vermessen⁴⁷, durch eine Tieftemperatur ⁷Li- und ¹H-NMR-Untersuchung⁴⁸ eine ca. 1m Lösung von MeLi in Diäthyläther untersucht und ¹³C-NMR-Messungen von Lösungen von MeLi in Et₂O, THF und Et₃N durchgeführt³⁸. Der gemessene Wert von 3 ist als problematisch anzusehen wegen der möglichen Reaktion des MeLi mit Et₂O bei höheren Temperaturen⁴¹.

Die Struktur des tetrameren MeLi bleibt auch in Lösung bestehen, wie durch ¹³C-NMR-Messungen nachgewiesen wurde^{38,49}. Allerdings ergeben sich aus ⁷Li-NMR-Spektren von Gemischen von MeLi mit EtLi⁴⁸ und mit LiAlMe₄ oder LiBMe₄⁵⁰ Hinweise für eine Dissoziation von [MeLi]₄ in Äther nach dem Schema



Über Solvataggregate von MeLi mit Äthern oder Aminen liegen noch keine Meßwerte vor, die über die Anzahl der an das tetramere MeLi aggregierten Donormoleküle Aufschluß geben.

1.3. Schwingungsspektrum

Das Schwingungsspektrum von festem MeLi wurde von Krohmer und Goubeau vermessen.³⁵ In dieser Untersuchung zeigen die Autoren, daß die bis dahin^{51,52} gefundenen Banden bei 1450cm^{-1} auf vorhandenes EtLi zurückzuführen sind, das bei der Präparation von MeLi aus EtLi und MeJ bzw. Me_2Hg mit anfällt. Aus dem Vergleich mit anderen Methylverbindungen von Hauptgruppenelementen läßt sich das Fehlen der $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ -Schwingungen des MeLi, die im Bereich von $1430 - 1480\text{cm}^{-1}$ liegen müßten, mit der geringen Elektronegativität des Lithiums erklären.

Entsprechend werden die niedrigen Lagen der $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ - Schwingung bei 1070cm^{-1} und der $\rho(\text{CH}_3)$ - Schwingung bei 540cm^{-1} gedeutet. Die Frequenzen bei $430, 345$ und 269cm^{-1} werden (Li_4C_4) - Gerüstschwingungen zugeordnet.

Eine bemerkenswert niedrige Lage zeigen die (CH)-Valenzfrequenzen, die bei $2775, 2875$ und 2900cm^{-1} gefunden werden. Die Erklärung dieses Phänomens ergibt sich aus der polaren Metall - Kohlenstoffbindung des MeLi, bei der ein freies Elektronenpaar am CH_3^- mit vorwiegendem s-Charakter entsteht, wodurch die (CH)-Bindungen einen erhöhten p-Bindungsanteil annehmen. Eine entsprechende Hybridisierungsänderung am C-Atom führt, wie der Vergleich mit anderen Kohlenstoffverbindungen zeigt, zu einer Erniedrigung der (CH)-Frequenzlagen.

1.4. Komplexe von LiCH_3

Wie zuvor ausgeführt, bildet MeLi Assoziat mit anderen Organometallen. Durch röntgenographische Untersuchungen³⁶ konnten Verbindungen der Art $\text{Me}_x\text{Et}_y\text{Li}$ nachgewiesen werden. Die Verbindungen wurden erhalten bei der Darstellung von MeLi aus EtLi und MeJ bzw. Me_2Hg . Ihre Zusammensetzungen sind unterschiedlich und von den Darstellungsbedingungen abhängig. Nach den vorliegenden Ergebnissen bestehen sie aus $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{Li}_4$ - und aus $[\text{MeLi}]_4$ -Einheiten.

Auch aufgrund von ^7Li -NMR-Daten fand man bei der Untersuchung von Lösungen von MeLi und EtLi bzw. PhLi Hinweise für tetramere Gebilde der Zusammensetzung $\text{Li}_4\text{Me}_n\text{Et}_{4-n}$ mit $n=0-4$ ⁴⁸ und $\text{Li}_4\text{Me}_3\text{Ph}$ sowie Li_2MePh ⁵³.

Mit anderen Alkylverbindungen bildet MeLi Mischassoziate, die wegen ihrer $\text{Li}_y^+ [\text{MMe}_x]^{y-}$ -Struktur als at-Komplexe bezeichnet werden.⁵⁴

Hurd⁵⁵ isolierte schon 1948 die Verbindungen $\text{Li}_2\text{ZnMe}_4\text{Et}_2\text{O}$, LiBMe_4 und LiAlMe_4 .

Später konnte die Existenz von Verbindungen der Zusammensetzung Li_2MMe_4 und Li_3MMe_5 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) in Äther und THF kernresonanzspektroskopisch gezeigt werden^{56,57}, die beim Vereinigen entsprechender Mengen von ätherischen MeLi -, Me_2Mg -, Me_2Zn - und Me_2Cd -Lösungen gebildet wurden.

Die Kristallstrukturanalysen von Li_2ZnMe_4 ⁵⁸ und Li_2BeMe_4 ⁵⁹ beweisen die at-Komplex-Strukturen, wonach ein leicht verzerrt tetraedrisch umgebenes Tetramethylmetallat-Anion und Li -Kationen vorliegen. Wechselwirkungen zwischen

19. 11. 1

... ..

... ..

... ..

1. 10. 12. 1. 19. 10. 10

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

2.2. Struktur

2.2.1. Struktur im festen Zustand

Die Struktur von festem Me_2Mg wurde durch röntgenographische Untersuchungen anhand von Pulverdiagrammen bestimmt¹².

Dimethylmagnesium bildet analog zum Dimethylberyllium hochmolekulare Ketten (siehe Abb.2, S. 2), in denen die Metallatome durch Paare von Methylgruppen verknüpft sind. Die Magnesiumatome sind angenähert tetraedrisch umgeben.

Der Bindungstyp läßt sich als Dreizentrenbindung beschreiben, die durch Linearkombination der sp^3 -Orbitale von zwei Mg-Atomen mit dem sp^3 -Orbital der verbrückenden Methylgruppe entsteht und mit zwei Elektronen besetzt ist.

Die Bindungsordnung beträgt 0,5 und der (Mg-C)-Abstand ist mit 2,24 Å entsprechend aufgeweitet im Vergleich zum normalen aus den Paulingschen Einiachbindungsradien resultierenden Abstand von 2,136 Å⁶⁶.

Da der (Mg-Mg)-Abstand ($2,72_5\text{Å}$) dem aus den Einfachbindungsradien berechneten Wert ($2,728\text{Å}$) entspricht, sind Anteile einer Metall-Metall-Bindung diskutiert worden¹², obwohl solche Überlegungen nicht unproblematisch sind.

Den ionischen Anteil der (Mg-C)-Bindung im Me_2Mg berechnete Ebel⁴⁵ nach MO-Ansätzen mit 20%. Dieser Wert stimmt mit dem von anderer Seite⁶⁷ angegebenen ionischen Bindungsanteil von 21% gut überein, der aus der chemischen Verschiebung der Methylprotonen von Me_2Mg in Äther abgeleitet wurde.

2.2.2. Struktur in Lösung

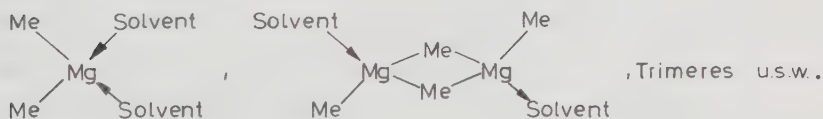
Die polymere Kettenstruktur des Me_2Mg im festen Zustand¹² ist in ätherischen Lösungen abgebaut.

Durch ebullioskopische Messungen wurde für Me_2Mg in Diäthyläther ein Aggregationsgrad von 1,3 bis 1,7 in einem Konzentrationsbereich von ca. 0,05 bis 0,8m gemessen.⁶⁸

Ähnliche Ergebnisse erhielt man mittels Protonenresonanzspektren⁶⁹.

Während bei einer Temperatur von $+30^\circ$ aufgrund von Methyl-Austausch nur ein Signal auftritt, werden bei -102° fünf Signale gefunden. Ihnen werden außer monomerem Me_2Mg als Hauptprodukt Assoziate zugeordnet, ohne allerdings eine Unterscheidung zwischen Dimeren oder höher assoziierten Molekülen treffen zu können.

Vermutungen über die vorliegenden Strukturen führten zu folgenden Vorstellungen:



Allerdings sind auch andere Solvatationsverhältnisse, etwa Monosolvate nicht auszuschließen.

Für Lösungen von Me_2Mg in Tetrahydrofuran liegen keine ebullioskopischen Daten vor. NMR-Untersuchungen⁶⁹ lassen neben hauptsächlich monomerem Me_2Mg auch assoziierte

Spezies vermuten, allerdings in einem geringeren Ausmaß als in Et_2O -Lösung.

Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die stärkeren Lewis-Basen zu einem weiterführenden Abbau des assoziierten Dimethylmagnesiums führen.

2.3. Schwingungsspektrum

Von Me_2Mg sind IR-Spektren in festem Zustand³⁵ und in Et_2O - und THF-Lösung⁷⁰ vermessen worden, dagegen keine Raman-Spektren.

Das IR-Spektrum des festen Me_2Mg zeigt große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des MeLi .

Offenbar wegen der geringen Elektronegativität des Magnesiums tritt keine $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ -Frequenz auf; die $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ - und die $\rho(\text{CH}_3)$ -Schwingungsfrequenzen werden sehr langwellig bei 1209/1193 und 609cm^{-1} gefunden. Die Aufspaltung der $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ -Frequenz beruht auf einem Kristallfeld-Effekt⁷¹.

Wie im IR-Spektrum des MeLi werden die im langwelligen Bereich beobachtbaren Banden bei 445,415 und 320cm^{-1} (Mg-C)-Valenzschwingungen zugeordnet. Wiederum sehr langwellig werden die (CH)-Valenzfrequenzen des Me_2Mg bei 2800, 2840 und 2875cm^{-1} angetroffen.

Salinger und Mosher geben (Mg-C)-Valenzfrequenzen von 593 und 525cm^{-1} für Me_2Mg in Diäthyläther an⁷⁰. Die Bande bei 593cm^{-1} wird einer dimeren oder polymeren Form von Me_2Mg in Äther zugeordnet, da ihre Intensität mit steigender Konzentration der Lösung, von 0,15 zu 0,9N, zunimmt.

In Tetrahydrofuran-Lösung wird nur eine entsprechende (Mg-C)-Bande bei 535cm^{-1} gefunden⁷⁰.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß in Me_2Mg -THF-Lösungen ausschließlich monomere, in Et_2O -Lösungen dagegen auch

assoziierte Spezies vorliegen. Eine entsprechende Tendenz konnte bereits aus NMR-Daten⁶⁹ abgeleitet werden. Die Befunde stehen somit in Einklang mit der Vorstellung, daß die Basizität des Lösungsmittels das Ausmaß des Abbaus der Polymerketten bestimmt.

2.4. Komplexe von $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$

Me_2Mg bildet komplexe Verbindungen mit anderen Organometallen. Mit MeLi werden in Äther- oder THF-Lösung die Verbindungen Li_2MgMe_4 und Li_3MgMe_5 gebildet, wie kernresonanzspektroskopisch nachgewiesen wurde⁵⁶.

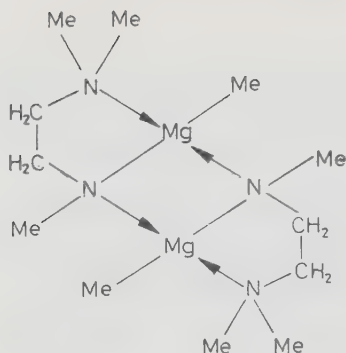
Als weitere Verbindungen dieses Typs wurden MgAl_2Me_8 und MgAlMe_5 dargestellt⁷². Die Struktur der letzteren Verbindung ist noch nicht bekannt.

MgAl_2Me_8 besteht nach der Kristallstrukturanalyse⁷³ aus zwei tetraedrisch umgebenen AlMe_4 -Bauteilen, die über je zwei Methylbrücken mit einem Magnesiumatom verknüpft sind. Aus den strukturellen Daten muß auf ionische Bindungsanteile geschlossen werden in Übereinstimmung mit einer at-Komplex-Struktur. Eine Reihe von Lewis-Säure-base-Komplexen von Me_2Mg mit Äthern und Aminen konnte isoliert werden:

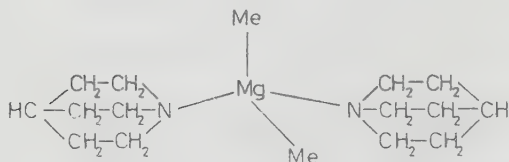
Das Ätherat $\text{Me}_2\text{Mg} \cdot 1,2\text{-Dimethoxyäthan}$ und die Amine $\text{Me}_2\text{Mg} \cdot \text{TMAD}$ und $\text{Me}_2\text{Mg} \cdot \text{Tetramethyl-o-Phenylendiamin}$ ⁷⁴. Die Komplexe der chelatbildenden Diamine liegen in benzolischer Lösung monomer vor.

$\text{Me}_2\text{Mg} \cdot \text{TMAD}$ läßt sich sublimieren, der aromatische Diamin-Komplex dagegen dissoziiert beim Versuch der Sublimation in die Edukte.

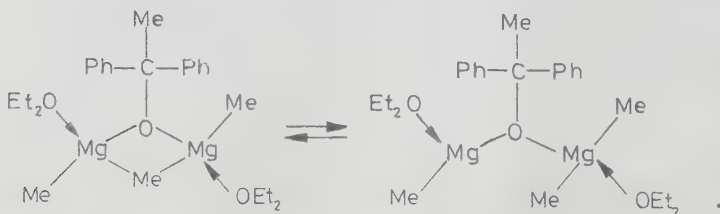
Die Reaktion von Me_2Mg mit NNN'-Trimethyläthylen-diamin, das ein acides H-Atom enthält, lieferte unter Abspaltung von Methan eine komplexe Verbindung⁷⁴ folgender Struktur⁷⁵:



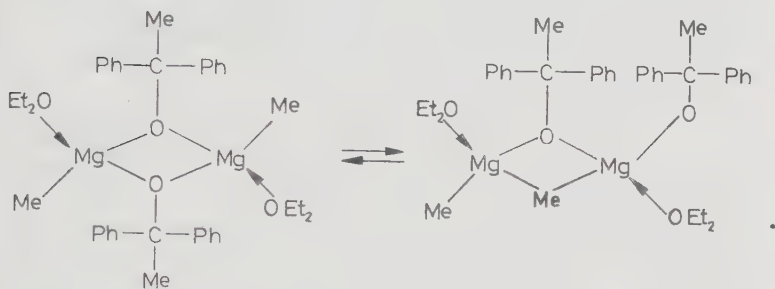
Ein weiterer Aminkomplex, das $\text{Me}_2\text{Mg} \cdot 2\text{NC}_7\text{H}_{13}$ (NC_7H_{13} = 1-Azabicyclo [2.2.2.] Oktan wurde röntgenographisch vermessen⁷⁶. Die Struktur besteht aus einem Monomeren mit verzerrt tetraedrischer Umgebung des Magnesiums:



Kürzlich wurde über die Darstellung der Verbindung $\text{MeMgOCPh}_2\text{Me} \cdot \text{Me}_2\text{Mg}$ berichtet⁷⁷. Nach ebullioskopischen Messungen und NMR-Daten, die insbesondere eine Unterscheidung von terminalen und verbrückenden Methylgruppen zuließen, liegt in Äther ein Gleichgewicht vor:



Startsubstanz für diese Verbindung war $\text{MeMgOCPh}_2\text{Me}$,
 das aus $\text{Ph}_2\text{C=O}$ und Me_2Mg erhalten wurde. Die Struktur in Äther wird durch das folgende Gleichgewicht beschrieben:



3. Tetramethylammoniumsalze $[\text{NMe}_4] \text{X}$

Die Darstellung der Tetramethylammoniumpseudohalogenide und des $[\text{NMe}_4]^{\text{F}}$ erfolgte nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren^{3,5}.

Tetramethylammoniumchlorid und -bromid waren handelsübliche Präparate. Die gemessenen IR-Spektren stimmen mit den vorliegenden Schwingungsspektren überein³.

III. Reaktionen von MeLi mit $[\text{NMe}_4]^X$

1. Reaktion von MeLi mit $[\text{NMe}_4]\text{CN}$

1.1. Darstellung und Eigenschaften von $\left\{ \text{NMe}_4 [\text{MeLi} \cdot \text{CN}] \right\}_4$

Läßt man eine Lösung von MeLi in Et_2O während vier Tagen bei Raumtemperatur mit einer dem Molverhältnis 1:1 entsprechenden Menge $[\text{NMe}_4]\text{CN}$ reagieren, dann erhält man das Addukt $\text{MeLi} \cdot \text{NMe}_4\text{CN}$ als feinteiliges weißes Pulver.

Die Reaktion verläuft gemäß der Gleichung (1):



Der Verlauf der heterogenen Reaktion kann nicht beobachtet werden, allerdings sind im IR-Spektrum des festen Anteils bei einer kürzeren Reaktionszeit noch unumgesetzte Ausgangsprodukte zu identifizieren.

$\text{MeLi} \cdot \text{NMe}_4\text{CN}$ ist, wie das MeLi selbst, derart hygroskopisch und sauerstoffempfindlich, daß es an der Luft spontan entzündet. Das in Äther und Benzol nicht merklich lösliche Produkt schmilzt bei 255° unter Zersetzung.

1.2. Schwingungsspektrum von $\left\{ \text{NMe}_4 [\text{MeLiCN}] \right\}_4$

Abbildung 3 zeigt das IR-Spektrum des $\text{MeLi} \cdot \text{NMe}_4\text{CN}$, in Tabelle 1 sind die Bandenmaxima und die Zuordnungsvorschläge enthalten. Das Raman-Spektrum der Substanz konnte nicht erhalten werden, da sie dem Laser-Strahl nicht standhält. Die dabei auftretende Schwarzfärbung kann auf das Entstehen von Kohlenstoff bei der Zersetzungsreaktion zurückgeführt werden. Der Vergleich der IR-Spektren von $\text{MeLi} \cdot \text{NMe}_4\text{CN}$ und MeLi^{35} selbst macht die Ähnlichkeit der Spektren deutlich; die charakteristischen Absorptionen des MeLi werden im wesentlichen auch im IR-Spektrum des Addukts wiedergefunden, wie die $\nu(\text{CH})$ -Frequenzen bei $2875, 2795$ und 2778cm^{-1} (im MeLi bei $2900, 2875$ und 2775cm^{-1}), die $\delta_s(\text{CH}_3)$ -Frequenz bei $1070/1060\text{cm}^{-1}$ (1070cm^{-1}), die $\rho(\text{CH}_3)$ -Frequenz bei 510cm^{-1} (540cm^{-1}) oder die $\nu(\text{Li}_4\text{C}_4)$ -Gerüstschwingungsfrequenz bei 425cm^{-1} (430cm^{-1}).

In Einklang mit den ähnlichen Schmelzpunktwerten und der vergleichbaren Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit des $\text{MeLi} \cdot \text{NMe}_4\text{CN}$ und des MeLi kann aus dem IR-Spektrum auf die Beibehaltung des tetrameren MeLi -Gerüsts geschlossen werden:



Die im (CH_3) -Valenz- und Deformationsschwingungsbereich auftretenden Aufspaltungen haben ihre Ursache in Symmetriestörungen des regulären $(\text{MeLi})_4$ -Tetraeders. Sie finden ihre Ergänzung in entsprechenden Symmetrierniedri-

ungen des $[\text{NMe}_4]^+$ -Kations. Das zeigt sich besonders deutlich an der Aufspaltung der dreifach entarteten (NC_4) -Valenzschwingung in ein Triplett mit den Frequenzen 970, 960 und 951cm^{-1} . Die (CN) -Valenzschwingung ist von 2050cm^{-1} im $[\text{NMe}_4]\text{CN}$ nach Addition am Lithium deutlich kurzweilig nach 2036cm^{-1} verschoben. Das Auftreten einer zweiten, schwächeren Bande bei 2110cm^{-1} entspricht der Störung der regulären T_d -Symmetrie des komplexen Anions. Die Richtung der Frequenzänderung von $\nu(\text{CN})$ nach Addition am Lithium entspricht allgemeinen Erfahrungen, wenngleich das Ausmaß der Verschiebung geringer ist als bei anderen Komplexen, wie z.B. bei $\text{NMe}_4[\text{Me}_3\text{GaCN}]$ mit einer (CN) -Valenzfrequenz von 2136cm^{-1} ⁴.

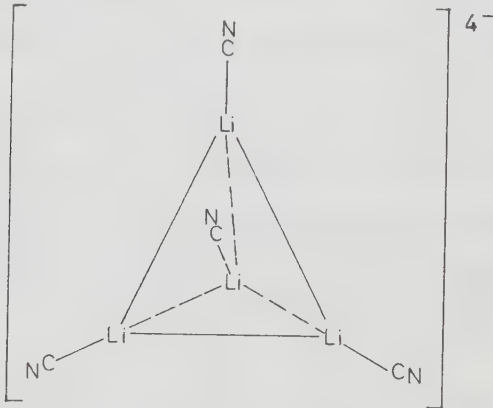
Durch die Addition von CN^- am MeLi wird die $\delta(\text{CH}_3)$ -Frequenz von 540 nach 510cm^{-1} verschoben, während die (Li_4C_4) -Gerüstvalenzschwingung bei 425cm^{-1} nur um 5 Wellenzahlen längerweilig gegenüber MeLi gefunden wird.

Die im Spektrum neu auftretende Bande bei 370cm^{-1} wird der (Li-CN) -Valenzschwingung zugeordnet. Aus dem Auftreten der $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ -Frequenz bei $1482/1468\text{cm}^{-1}$ kann gefolgert werden, daß durch die Addition des CN^- -Anions am Li-Atom dessen Elektronegativität so verstärkt wird, daß die im $(\text{MeLi})_4$ aus Intensitätsgründen nicht beobachtbare Bande ³⁵ IR-aktiv wird. Die Zuordnungen für das $[\text{NMe}_4]^+$ -Kation basieren auf Literaturangaben ^{78,79}. Aus den Befunden läßt

sich für die Struktur der komplexen Verbindung

$\left\{ \text{NMe}_4 [\text{MeLi} \cdot \text{CN}] \right\}_4$ schließen, daß die Cyanidionen die

Spitzen des Li_4 -Tetraeders des $(\text{MeLi})_4$ besetzen. Die räumlichen Voraussetzungen dafür sind in der Struktur des $(\text{MeLi})_4^{11}$ gegeben, wo die Methylgruppen derart angeordnet sind, daß die H-Atome "auf Lücke" zu den Lithiumatomen stehen:



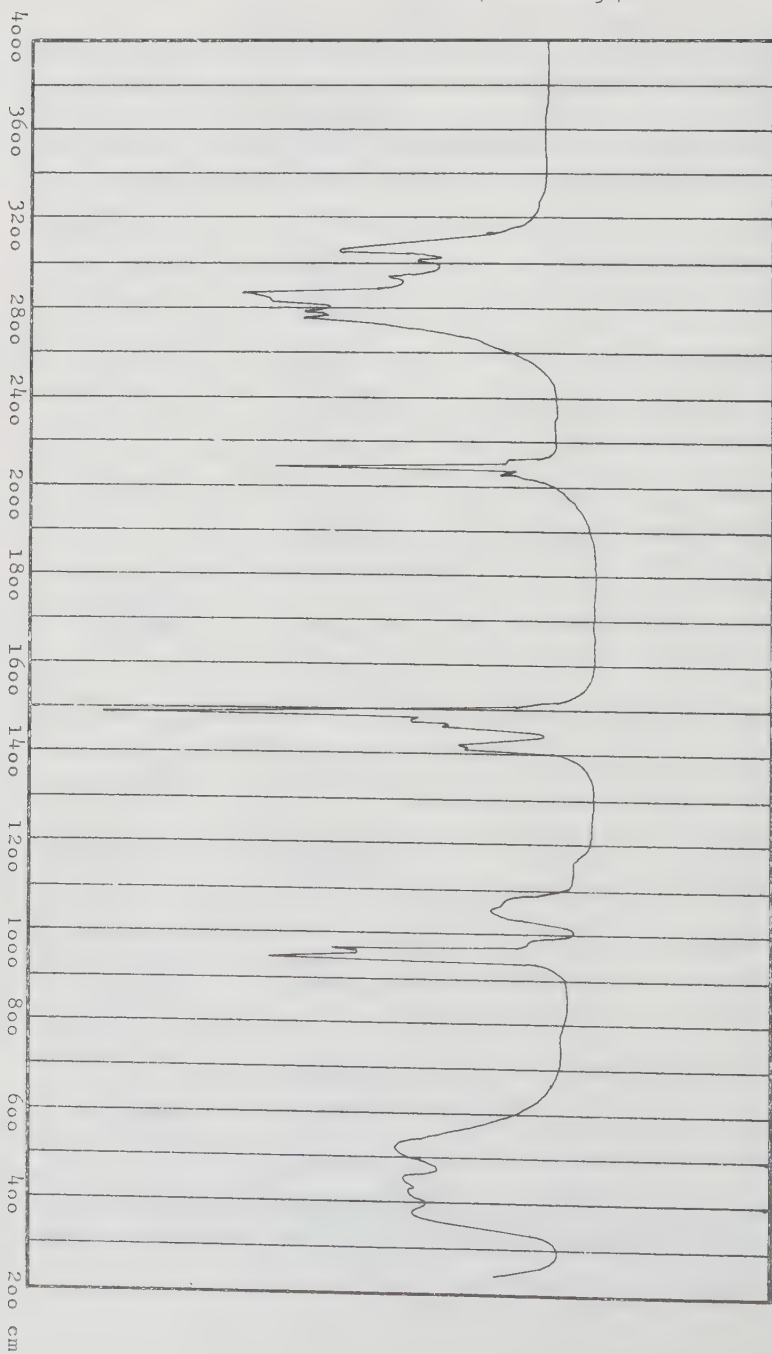
(Abb. 4)

Tabelle 1: IR-Spektrum von $\left\{ \text{NMe}_4 \left[\text{MeLiCN} \right] \right\}_4$

cm^{-1}	Int. ^a	Zuordnung	
3035	m	$\nu(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
3000	s	$\nu(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
2948	m	$\nu(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
2875	st	$\nu(\text{CH}_3)$	
2845(Sch)	s	$\nu(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
2795	m	$\nu(\text{CH}_3)$	
2778	m	$\nu(\text{CH}_3)$	
2110(Sch)	ss	$\nu(\text{CN})$	
2096	st	$\nu(\text{CN})$	
2075	ss	$\nu(^{13}\text{CN})$	
1495	sst	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
1482	s	] $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
1468	s		
1411	s	] $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
1404	ss		
1070(Sch)	ss	] $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	
1060	m		
970(Sch)	ss	] $\nu_{\text{as}}(\text{NC}_4)$	(NMe_4^+)
960	m		
951	st		
510	m	$\rho(\text{CH}_3)$	
460	m	$\delta(\text{NC}_4)$	(NMe_4^+)
425	m	$\nu(\text{Li-CH}_3)$	
370	m	$\nu(\text{Li-CN})$	

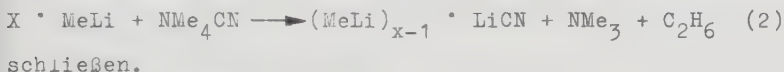
^a sst= sehr stark, st= stark, m= mittel, s= schwach, ss= sehr schwach, (Sch)= Schulter;

Abbildung 3: IR-Spektrum von $\{\text{NMe}_4[\text{Li}(\text{LiCN})]\}_4$



1.3. Einsatz verschiedener Molverhältnisse $\text{MeLi}/[\text{NMe}_4]\text{CN}$
 Bei der Verwendung eines molaren "Überschusses" an $[\text{NMe}_4]\text{CN}$ verbleibt nach der Reaktion ein Teil des Cyanids unumgesetzt, was an der unveränderten (CN)-Schwingungsfrequenz des $[\text{NMe}_4]\text{CN}$ im IR-Spektrum bei 2050cm^{-1} zu erkennen ist. Verwendet man dagegen mehr MeLi , als es Gleichung (1) entspricht, dann erhält man je nach Mengenverhältnis und Reaktionszeit Produkte von unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung.

Es gelang nicht, definierte Verbindungen zu erhalten. Die IR-Spektren und analytischen Ergebnisse weisen auf einen Abbau des $[\text{NMe}_4]^+$ -Kations hin; daraus kann man auf die Richtung der Reaktion im Sinne der Gleichung (2)



2. Reaktion von MeLi mit $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$

Wenn man eine ätherische MeLi-Lösung und $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$ im molaren Verhältnis von 1:1 etwa vier Tage bei Zimmertemperatur unter Rühren reagieren läßt, erhält man ein weißes mit Luftsauerstoff nicht merklich reagierendes Pulver. Aus dem IR-Spektrum ist ersichtlich, daß ein Gemisch aus unumgesetztem $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$ und neuen Verbindungen vorliegt, was an den vier Frequenzen im $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Bereich bei 2180, 2100, 2070 und 1995cm^{-1} besonders deutlich wird.

Außerdem zeigt das Spektrum durch die veränderten Schwingungsfrequenzen des $[\text{NMe}_4]^+$ -Ions einen Abbau des Kations an.

Variationen der Reaktionsbedingungen, wie verschiedene Reaktionstemperaturen von -30° , 0° und 36° , Reaktionszeiten bis zu 13 Tagen, geringere Lösungsmittelmengen und die Verwendung von THF als Lösungsmittel führten ebenfalls zu keinem definierten Reaktionsprodukt.

Einen tieferen Einblick gestattete hingegen die Verwendung von Äther als Lösungsmittel unter folgenden Bedingungen: Die Umsetzung erfolgte in einer ca. 13-tägigen Reaktion bei Raumtemperatur, wobei das Lösungsmittel am Ende verdampft war. Ein dem IR-Spektrum nach einheitliches Produkt wurde auf diese Weise erhalten. Die Reaktionsbedingungen waren geeignet, eine Konkurrenz der Base Et_2O gegenüber dem Azidion zu unterdrücken und damit eine günstige Gleichgewichtseinstellung zu bewirken. Bei der Verwendung eines MeLi-Überschusses wurde

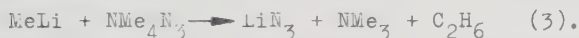
ein Produkt erhalten, dessen IR-Spektrum identisch mit dem vorigen war.

Bei der Reaktion von MeLi mit überschüssigem Azid blieb unumgesetztes $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$ zurück.

Die erhaltene Substanz wies IR-Banden bei 2180cm^{-1} , 640 und 632cm^{-1} und 450cm^{-1} auf.

Analytische Bestimmungen verschiedener IR-spektroskopisch identischer Proben wiesen auf unterschiedliche Zusammensetzung hin. Eine einheitliche definierte Stöchiometrie konnte nicht ermittelt werden.

Die Ergebnisse lassen vermuten, daß die Reaktion des MeLi mit $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$ ähnlich verläuft wie die Umsetzung von überschüssigem MeLi mit Cyanid. Die Reaktion des MeLi mit $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$ sollte in Richtung der folgenden Gleichung verlaufen:



Wenngleich kein reines LiN_3 isoliert werden konnte, deuten die analytischen Befunde und das dem IR-Spektrum des LiN_3 ⁸⁰ ähnliche linienarme IR-Spektrum des erhaltenen Reaktionsproduktes auf den vorgeschlagenen Reaktionsablauf (3) hin.

Über eine ähnliche Reaktion, die Thermolyse der Verbindung $\text{NMe}_4[\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{J}]$ nach der Reaktionsgleichung



wurde kürzlich berichtet⁸¹.

Allerdings erfolgte die Reaktion erst bei einer Temperatur von 280° . Da bei MeLi ein starker carbanionischer

Charakter der Methylgruppe vorliegt, wäre eine entsprechende Verstärkung dieses Effekts in einem möglichen, primär gebildeten Addukt $[(\text{MeLi})_x \text{N}_3]^-$ zu erwarten und folglich der Angriff einer CH_3^- -Gruppierung an dem $[\text{NMe}_4]^+$ -Kation erleichtert.

3. Reaktion von MeLi mit CsN_3

Eine Reaktion von MeLi mit CsN_3 sollte in bezug auf eine Adduktbildung ähnliche Verhältnisse wie das $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$ unter Ausschaltung einer Abbaureaktion des Kations ergeben.

Allerdings gelang es auch nach vielfältig variierten Reaktionsbedingungen nicht, durch eine Reaktion von MeLi in Äther mit CsN_3 eine definierte Komplex - Verbindung zu isolieren.

Die erhaltenen Reaktionsprodukte bestanden stets ausschließlich aus unumgesetztem CsN_3 ; lediglich im ätherischen Filtrat konnte anhand des IR-Spektrums ein Hinweis auf ein mögliches Addukt $\text{Cs}[(\text{MeLi})_x\text{N}_3]$ gefunden werden. Das Spektrum wies neben den Banden des unumgesetzten MeLi noch 3 schwache Absorptionen im $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ - Bereich bei 2120, 2100 und 2075cm^{-1} auf.

Die Frequenzen deuten an, daß eine ähnliche Reaktion wie im Falle des $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$, in dem Absorptionen von 2100 und 2070cm^{-1} gefunden werden, stattgefunden hat.

4. Reaktion von MeLi mit $[\text{NMe}_4]\text{SCN}$

Während sieben Tagen reagieren eine ätherische MeLi-Lösung und eine äquimolare Menge von $[\text{NMe}_4]\text{SCN}$ bei Raumtemperatur zu einem Addukt gemäß der Gleichung



Obwohl die analytischen Ergebnisse und das Schwingungsspektrum aufzeigen, daß kein reines $\text{NMe}_4[\text{MeLi} \cdot \text{SCN}]$ vorliegt, sondern ein Gemisch aus dem Addukt und unumgesetztem $[\text{NMe}_4]\text{SCN}$, kann aus den IR- und Raman-Daten auf eine Reaktion im Sinne der Gleichung (4) geschlossen werden. Das erhaltene Produkt ist ein weißes, hygroskopisches Pulver. Die Tabelle 2 zeigt das Schwingungsspektrum. Die Frequenzen bei 2060 und 740cm^{-1} sind auf unumgesetztes $[\text{NMe}_4]\text{SCN}$ zurückzuführen.

Aus den übrigen Banden ergibt sich ein ähnliches Spektrum wie beim $\{\text{NMe}_4[\text{MeLi} \cdot \text{CN}]\}_4$.

Wiederum im gleichen Bereich werden die charakteristischen Frequenzen des MeLi gefunden, wie die folgenden Absorptionen zeigen:

$$\begin{aligned} \nu(\text{CH}): 2798\text{cm}^{-1}; \delta_s(\text{CH}_3): 1065\text{cm}^{-1}; \varrho(\text{CH}_3): 510\text{cm}^{-1}; \\ \nu(\text{Li}_4\text{C}_4): 410\text{cm}^{-1}; \nu(\text{Li}_4\text{C}_4): 340\text{cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Die langwellige Verschiebung der $\varrho(\text{CH}_3)$ um 30 Wellenzahlen gegenüber dem MeLi ist identisch mit der beim Cyanidkomplex gefundenen Verschiebung.

Es erscheint aufgrund der spektroskopischen Befunde plausibel, eine dem $\{\text{NMe}_4[\text{MeLi} \cdot \text{CN}]\}_4$ analoge Struktur für das $\text{NMe}_4[\text{MeLi} \cdot \text{SCN}]$ anzunehmen. Das Thiocya-

nation dürfte über das Schwefelatom an Lithium koordiniert sein, wie aus der geringen kurzwelligen Verschiebung der $\nu(\text{CN})$ um etwa 10 Wellenzahlen gegenüber dem $[\text{NMe}_4]\text{SCN}$ und aus der (CS) -Valenzschwingungsfrequenz bei 770cm^{-1} abgeleitet werden kann. Diese Frequenzlagen, $\nu(\text{CN})$ im Bereich $2050\text{--}2150\text{cm}^{-1}$ und $\nu(\text{CS})$ im Bereich $700\text{--}800\text{cm}^{-1}$, werden für Schwefel- gebundene Thiocyanatkomplexe gefunden, während Absorptionen im Bereich $\nu(\text{CN})=1950\text{--}2080$ und $\nu(\text{CS})=800\text{--}950\text{cm}^{-1}$ eher für eine Koordination des SCN^- über Stickstoff sprechen⁸². Die Zuordnung für eine (Li-S) -Valenzschwingung konnte nicht getroffen werden.

Mit einem Überschuß an MeLi reagierte das $[\text{NMe}_4]\text{SCN}$ unter Abbau des Tetramethylammonium-Kations. Die vergleichbare Reaktion wurde im Falle des $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$ näher beschrieben.

Tabelle 2: Schwingungsspektrum von $\{\text{NMe}_4 [\text{melSCN}]\}_4$

cm^{-1} (IR)	Int.	cm^{-1} (RE)	Int.	Zuordnung	
3019	s	3020	s	$\nu(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
2940(Sch)	s	2942	s	$\nu(\text{CH}_3)$	
2920	m			$\nu(\text{CH}_3)$	
2872	s			$\nu(\text{CH}_3)$	
2850	m			$\nu(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
2798	s			$\nu(\text{CH}_3)$	
2072	sst	2078	st	$\nu(\text{CN})$	
2060	sst	2062	sst	$\nu(\text{CN})$	(NMe_4SCN)
1484	st			$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
1460	m	1452	s	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
1411	m			$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
1407	m	1405	ss		
1310	s				
1280	ss				
1165	ss				
1150(Sch)	ss				
1065	m			$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	
970	m			$\nu_{\text{as}}(\text{NC}_4)$	(NMe_4^+)
945	sst	940	m		
910(Sch)	ss				
875	s	870	s		
830	ss				
770	s	772	m	$\nu(\text{CS})$	
740	s	745	m	$\nu(\text{CS})$	(NMe_4SCN)

cm^{-1} (IR)	Int.	cm^{-1} (RE)	Int.	Zuordnung
510	st			$\rho(\text{CH}_3)$
480	st			$\delta(\text{SCN})$
450(Sch)	s	450	s	$\delta(\text{NC}_4) \quad (\text{NMe}_4^+)$
425(Sch)	st			$\nu(\text{Li}_4\text{C}_4)$
410	st			$\nu(\text{Li}_4\text{C}_4)$
380	m			$\nu(\text{Li}_4\text{C}_4)$
340	m			$\nu(\text{Li}_4\text{C}_4)$
285(Sch)	s			
230	m			

5. Versuche zur Reaktion von MeLi mit komplexen Cyaniden
Versuche, Cyanidkomplexe des MeLi mit den komplexen Cyaniden $K_4[Fe(CN)_6]$ und $K_4[Ru(CN)_6]$ zu erhalten, zeigten keinerlei Anzeichen einer Reaktion.

Aufgrund der schwachen Lewis-Acidität des MeLi, die beispielsweise aus der geringen $\nu(CN)$ -Frequenzverschiebung des $\{NMe_4[MeLiCN]\}_4$ gegenüber $[NMe_4]CN$ gefolgert werden kann, und der gleichfalls schwachen Lewis Basizität der komplexen Cyanide ist dieses Verhalten zu verstehen.

Der relativ schwache Lewis-Base-Charakter der Cyano-metallate äußert sich darin, daß nur starke Lewis-Säuren wie BF_3^{83} , SbX_3^{84} ($X=F, Cl, Br;$), Me_3Al^{85} und Me_3Ga^{85} eine Komplexbildung ermöglichen.

Eine Umsetzung von $[NMe_4]OCN$ mit MeLi wurde nicht durchgeführt. Es ist zu erwarten, daß eine kontrollierte Additionsreaktion wegen einer möglichen Redoxreaktion des OCN^- mit MeLi nicht ablaufen kann. Das geringe Oxidationspotential des OCN^- dürfte gegenüber dem extrem oxidationsempfindlichen MeLi für eine entsprechende Reaktion ausreichen.

IV. Reaktionen von Me_2Mg mit $[\text{NMe}_4]^+\text{X}^-$

1. Reaktion von Me_2Mg mit $[\text{NMe}_4]^+\text{CN}^-$

1.1. $\{[\text{NMe}_4]^+[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{CN}]^-\}_2$

1.1.1. Darstellung und Eigenschaften

$[\text{NMe}_4]^+\text{CN}^-$ reagiert während 24 Stunden bei Raumtemperatur mit einer im Molverhältnis von etwa 1:4 eingesetzten ätherischen Me_2Mg -Lösung gemäß der folgenden Gleichung:



Überschüssiges Me_2Mg wird von der festen Phase abgetrennt.

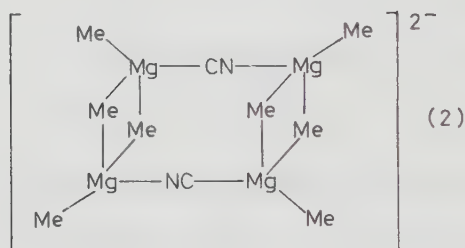
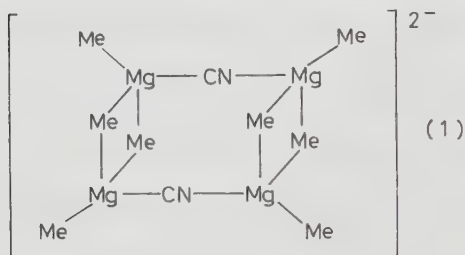
Es resultiert ein weißes, stark hygroskopisches und luftempfindliches Pulver. Die Substanz schmilzt bei $157-159^\circ$ unter Zersetzung. Sie ist in Äther, THF oder Benzol unlöslich. Mit Wasser und mit Nitrobenzol reagiert sie unter Explosion.

Das Massenspektrum liefert nur Signale für die Molekülbruchstücke Methyl^+ und Trimethylamin^+ . Wegen der sehr geringen Flüchtigkeit der salzartigen Verbindung kann, wie zu erwarten war, weder das vollständige Molekülion verdampft werden, noch können größere Bruchstücke aufgefangen werden.

1.1.2. Schwingungsspektrum von $\left\{ \text{NMe}_4 \left[(\text{Me}_2\text{Mg})\text{CN} \right] \right\}_2$

Das Schwingungsspektrum von $\left\{ \text{NMe}_4 \left[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{CN} \right] \right\}_2$ (Tabelle 3, Abbildung 5) zeigt deutliches Alternativverhalten.

Von den beiden denkbaren Strukturen



sollte deshalb das Molekül (1) mit der Symmetrie C_{2v} nicht vorliegen. Allerdings muß hierbei berücksichtigt werden, daß auch Modell (1) wegen der sehr ähnlichen Massen von C und N einer hohen Pseudosymmetrie entsprechen kann. (1) ist daher nicht mit völliger Sicherheit auszuschließen. Die Struktur (2) besitzt wegen der Symmetrie C_{2h} ein Symmetriezentrum und erfordert damit Alternativverbot.

Das Vorliegen von sowohl endständigen als auch verbrückenden Methylgruppen muß aus den Banden bei 1180,

1165, 1080, 602 und 480cm^{-1} geschlossen werden, die den symmetrischen (CH_3) -Deformationsschwingungen und den rocking (CH_3) -Schwingungen der Brücken- und terminalen Methylgruppen zugeordnet werden.

In Einklang damit stehen die entsprechenden Frequenzen des $\text{Me}_2\text{Mg}^{35}$, bei dem die $\delta_s(\text{CH}_3)$ -Absorption bei $1209/1193\text{cm}^{-1}$ und die $\rho(\text{CH}_3)$ -Absorption bei 609cm^{-1} gefunden werden, und des Al_2Me_6 . Für das dimere Aluminium-trimethyl werden einerseits⁸⁶ 1255cm^{-1} und 1201cm^{-1} bzw. von anderer Seite⁸⁷ 1255cm^{-1} und 1200cm^{-1} für $\delta_s(\text{CH}_3)_\text{B}$ und $\delta_s(\text{CH}_3)_\text{T}$ angegeben.

Den rocking-Brücken- (CH_3) -Absorptionen im Al_2Me_6 werden Banden bei 767 und 603cm^{-1} bzw. bei 725 und 632cm^{-1} zugeordnet und den entsprechenden Schwingungen der terminalen Methylgruppen Frequenzen bei 644 bzw. 683cm^{-1} . Wie für das $\text{Me}_2\text{Mg}^{35}$ selbst ergeben sich für das Cyanid-Addukt durch Kristallfeldeffekte zwei $\delta_s(\text{CH}_3)_\text{B}$ -Frequenzen. Im Bereich der Magnesium-Kohlenstoff-Valenzschwingungen mit endständigen Kohlenstoffatomen werden je zwei (Mg_4C_4) -Valenzschwingungsfrequenzen gefunden. Die Banden werden in Übereinstimmung mit den von der Theorie für C_{2h} -Symmetrie geforderten Absorptionen als Schwingungen der Rasse B_u , 530 und 495cm^{-1} im IR-Effekt, und Schwingungen der Rasse A_g , 512 und 471cm^{-1} im Raman-Effekt, identifiziert. Den $(\text{Mg}-\text{C})$ -Valenzschwingungsfrequenzen der verbrückenden Methylgruppen werden die Absorptionen bei 410 und 377cm^{-1} zugeordnet, die

damit den Frequenzen des Me_2Mg bei 445 und 415cm^{-1} vergleichbar sind. Von den geforderten vier Ringvalenzschwingungen, die $(\text{Mg}-\text{CN}-\text{Mg})$ -Brücken betreffen, kann nur je eine bei 390cm^{-1} im IR-Spektrum und bei 312cm^{-1} im Raman-Effekt gefunden werden. Die erstere dürfte wegen der höheren Frequenzlage einem $(\text{Mg}-\text{CN}-\text{Mg})$ -Gegentaktschwingungstyp, letztere einem Gleichtaktschwingungstyp entsprechen.

Das Erwartungsspektrum des

$\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})\text{CN}]\}_2$ mit der Symmetrie C_{2h} weist je eine $\nu(\text{CN})$ -Schwingung im IR- als auch im Raman Effekt auf. Im vorliegenden Schwingungsspektrum wird eine koinzidierende Bande bei 2155cm^{-1} gefunden, was auf eine zufällige Entartung zurückgeführt werden kann. Das Ausmaß der kurzwelligen Verschiebung der (CN) -Frequenz gegenüber dem $[\text{NMe}_4]\text{CN}$ einerseits und die vergleichbaren Frequenzwerte zu den Verbindungen $[\text{Me}_3\text{AlCNAlMe}_3]^-$ (2190cm^{-1})³ bzw. $[\text{Me}_3\text{GaCNGaMe}_3]^-$ (2175cm^{-1})⁴ deuten auf eine dem Me_3Al und Me_3Ga vergleichbare Lewis-Säure-Stärke des Me_2Mg hin.

Die Zuordnungen des Schwingungsspektrums von

$\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{CN}]\}_2$ sind vereinbar mit einer Ringstruktur der Symmetrie C_{2h} . Das geforderte Alternativverbot wird im Wesentlichen eingehalten, auch im Bereich der Deformationsschwingungen unterhalb 300cm^{-1} ; lediglich die $\delta_s(\text{CH}_3)$ -Schwingungsfrequenzen zeigen Koinzidenz, was allerdings für diesen Schwingungstyp auch im Al_2Me_6 gefunden

wird⁸⁶.

Aus den schwingungsspektroskopischen Befunden ergibt sich zwingend die Annahme einer vollständigen Schwingungskopplung über den vorliegenden Ring als Voraussetzung für ein alternatives Verhalten der Beobachtbarkeit von Schwingungsbanden.

Die vorgeschlagene Ring-Struktur des

$\{ \text{NMe}_4 [(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{CN}] \}_2$ sollte aus einem Rechteck mit verbrückenden Methylgruppen ober- und unterhalb der Ebene und endständigen in der Ebene liegenden Methylgruppen bestehen. Durch die linearen Cyanidbrücken und die über Mehrzentrenbahnen gebundenen Brücken-Methyl-Gruppen wird ein rechter Winkel an jedem Magnesiumatom festgelegt. Für die Winkel der terminalen Methylgruppen mit der $(\text{Mg}-\text{CN}-\text{Mg})$ -Bindung und der $[\text{Mg}(\text{Me})_2\text{Mg}]$ -Ebene ergeben sich Werte von etwa 135° , was sterisch wegen der geringen Raumbeanspruchung einer Methylgruppe nicht günstig sein kann. Die extreme Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanz und ihre gegenüber Me_2Mg deutlich geringere thermische Stabilität bestätigen die aus der Struktur abgeleitete Vermutung.

Günstigere sterische Verhältnisse lassen sich allerdings erreichen, wenn man für die verbrückenden $[\text{Mg}(\text{Me})_2\text{Mg}]$ -Gruppen nichtebene 4-Ringe annimmt. Hiermit muß nicht notwendigerweise eine Schwächung der Dreizentrenüberlappung verbunden sein, wie das Beispiel des ebenfalls nichtebenen Tris-Cyclopropyl-Aluminium, $[(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Al}]_2$,

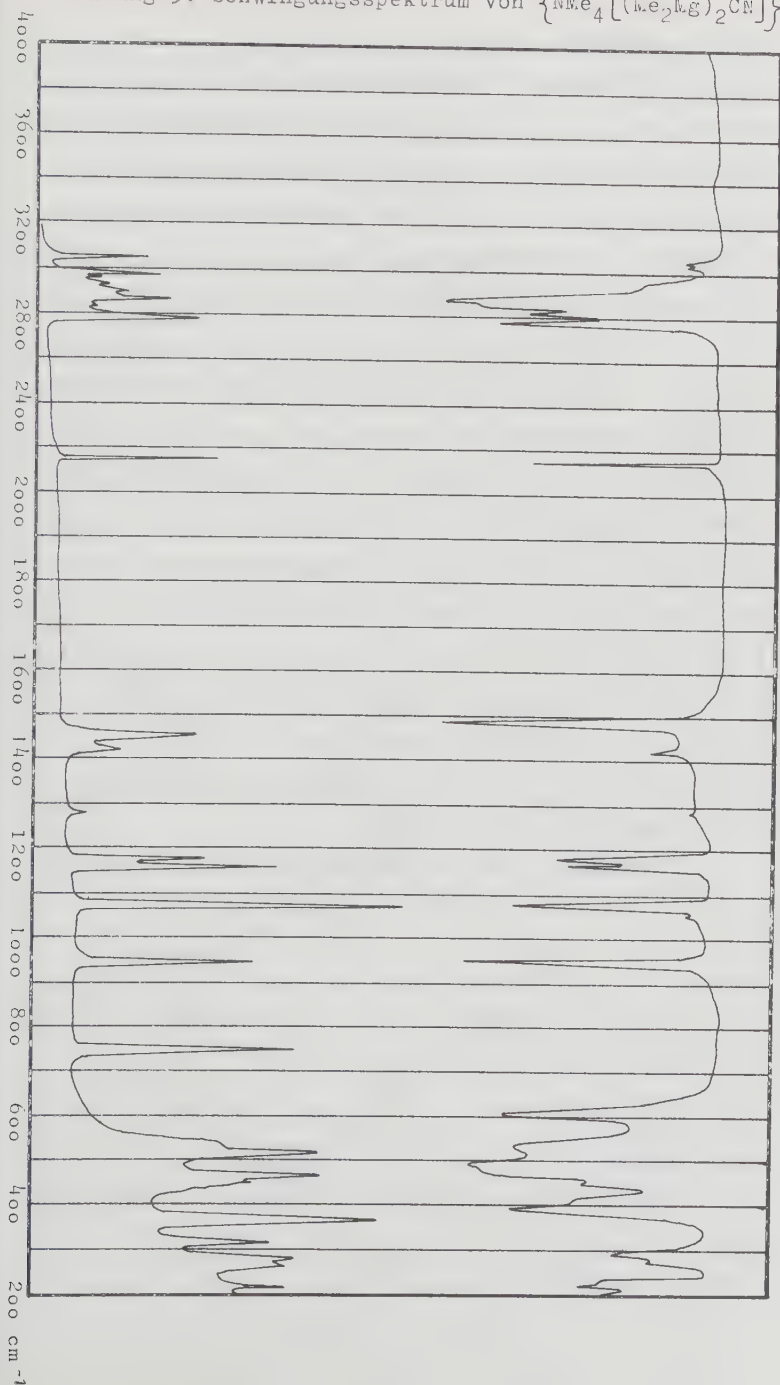
zeigt⁸⁸, dessen Dissoziationsenthalpie⁸⁹ noch um einige kcal/mol größer ist als die des $[(CH_3)_3Al]_2$.

Tabelle 3: Schwingungsspektrum von $\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{CN}]\}_2$

$\text{cm}^{-1}(\text{IR})$ Int.		$\text{cm}^{-1}(\text{RE})$ Int.		Zuordnung	
3040	s	3040	m	] $\nu(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
3025	s				(NMe_4^+)
		2981	m		
2960(Sch)	s	2960	ss		
		2928	s		
		2900	s		
2885	sst				
		2870	m		
2860(Sch)	m				
2820	m	2828	ss		
		2791	st		
2782	st				
2155	st	2155	st	$\nu(\text{CN})$	
1483	sst			$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
		1455	m	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
1418	s	1414	s	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
1286	ss	1283	s		
1180	m	1178	m	] $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)_\text{B}$	
1165	m	1162	st		
1080	st	1080	sst	] $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)_\text{T}$	
1062	ss				
948	sst	946	st	$\nu_{\text{as}}(\text{NC}_4)$	(NMe_4^+)
		750	st	$\nu_{\text{s}}(\text{NC}_4)$	(NMe_4^+)
602	st			$\varphi(\text{CH}_3)_\text{B}$	
530	st	530(Sch)	ss	$\nu(\text{Mg}_4\text{C}_4)_\text{T}, \text{B}_\text{u}$	

$\text{cm}^{-1}(\text{IR})$ Int.	$\text{cm}^{-1}(\text{RE})$ Int.	Zuordnung
	512 st	$\nu(\text{Mg}_4\text{C}_4)_T, A_g$
495 sst		$\nu(\text{Mg}_4\text{C}_4)_T, B_u$
480(Sch) sst		$\nu(\text{CH}_3)_T$
	471 st	$\nu(\text{Mg}_4\text{C}_4)_T, A_g$
457 m	451 s	$\delta(\text{NC}_4) (\text{NMe}_4^+)$
410(Sch) m		$\nu(\text{MgC}_2)_B$
390 st		$\nu(\text{Mg}_4\text{C}_2\text{N}_2), B_u$
	377 sst	$\nu(\text{MgC}_2)_B$
	312 m	$\nu(\text{Mg}_4\text{C}_2\text{N}_2), A_g$
291 m		$\nu(\text{MgC}_2)_B$
	280 m	$\nu(\text{MgC}_2)_B$
276 s		
	265 m	
230(Sch) m		
227 m		
	220 m	

Abbildung 5: Schwingungsspektrum von $\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Hg})_2\text{CN}]\}_2$



1.2. $\{NMe_4[Me_2MgCN]\}_4$

1.2.1. Darstellung und Eigenschaften

Läßt man $[NMe_4]CN$ bei Raumtemperatur einen Tag mit der äquimolaren Menge von Me_2Mg in Äther reagieren, erhält man die komplexe Verbindung der Zusammensetzung

$NMe_4[Me_2MgCN]$ gemäß Gleichung (6):



Nach einer kürzeren Reaktionszeit liegt noch unumgesetztes $[NMe_4]CN$ vor, ebenso, wenn man überschüssiges Cyanid einsetzt. Das entstehende Produkt, ein weißer, feinteiliger Festkörper, ist sehr hygroskopisch und luftempfindlich und schmilzt bei $168-170^{\circ}$. Bei dem Schmelzvorgang, der mit einer Gasentwicklung verbunden ist, entsteht eine farblose Flüssigkeit. $NMe_4[Me_2MgCN]$ konnte mit Äther, THF oder Benzol nicht in Lösung gebracht werden. Mit Wasser und Nitrobenzol erfolgt eine explosionsartige Reaktion. Aus dem Massenspektrum sind wie beim

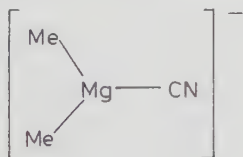
$\{NMe_4[(Me_2Mg)_2CN]\}_2$ nur Massenzahlen für Methyl und Trimethylamin zu identifizieren.

1.2.2. Schwingungsspektrum von $\{NMe_4[Me_2MgCN]\}_4$

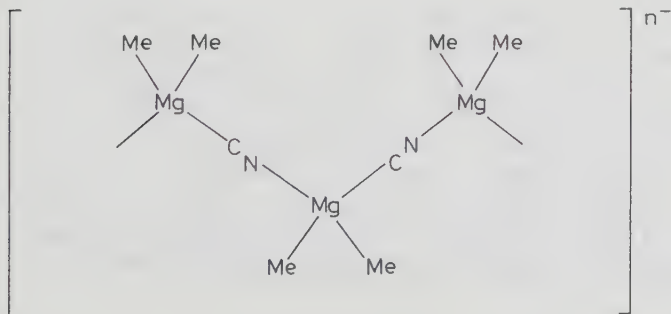
In der Tabelle 4 und Abbildung 6 ist das Schwingungsspektrum des $\{NMe_4[Me_2MgCN]\}_4$ aufgetragen.

Im Unterschied zum $(Me_2Mg)_2 \cdot NMe_4CN$ liegen beim 1:1-Addukt keine Frequenzen für verbrückende Methylgruppen vor. Die Absorptionen der Methylgruppen treten im gleichen Frequenzbereich auf wie diejenigen der endständigen Methylgruppen im 2:1-Addukt, so $\delta_s(CH_3)$ bei 1090/1070 und $\delta(CH_3)$ bei 530cm^{-1} . Wie im Falle des Me_2Mg dürften die Aufspaltungen auf Kristallfeldeffekte zurückzuführen sein.

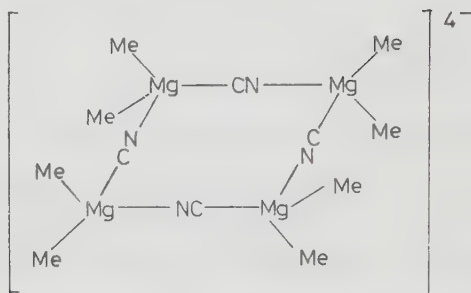
Die weiteren Zuordnungen sollen im Zusammenhang mit Strukturmöglichkeiten des $NMe_4[Me_2MgCN]$ betrachtet werden. Außer einem monomeren Anion



können nur noch eine gewinkelte Kettenstruktur



oder ein Tetrameres



vorliegen.

Ein monomeres $\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{Mg}\cdot\text{CN}]$ sollte nicht erwartet werden, weil eine Koordinationszahl drei des Magnesiums mit den relativ kleinen Liganden Methyl und Cyanid in Widerspruch zur Struktur des $\text{Me}_2\text{Mg}^{12}$ selbst und seiner Komplexe wie z.B. $\text{Me}_2\text{Mg} \cdot 2\text{NC}_7\text{H}_{13}^{76}$ stünde. Ebenfalls unwahrscheinlich ist die polymere Form, da sowohl die physikalischen Eigenschaften des 1:1-Addukts als auch sein Schwingungsspektrum dem $\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{CN}]\}_2$ gleichen, dessen Ringstruktur die spektroskopischen Daten nahelegen. Eine schwingungsspektroskopische Unterscheidung kann zwischen dem Monomeren und den beiden assoziierten Spezies erfolgen, da für monomeres $\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgCN}]$ nur eine $(\text{Mg}-\text{CN})$ -Valenzschwingungsfrequenz vorliegen kann, während die beiden anderen Strukturen eine $(\text{Mg}-\text{CN}-\text{Mg})$ -Gegentakt- und Gleichtaktschwingung fordern. Als Voraussetzung dafür darf eine Schwingungskopplung über das benachbarte Mg-Atom hinaus nicht bestehen.

Dieser Fall trifft für das $\{NMe_4[Me_2MgCN]\}_4$ zu, denn im Gegensatz zum Schwingungsspektrum des 2:1-Addukts tritt kein vollständiges Alternativverbot auf.

Eine $(Me_2Mg-CN-MgMe_2)$ -Einheit besitzt in der Ringstruktur der Symmetrie C_{4h} eine lokale Symmetrie C_s .

In Übereinstimmung mit den von der Theorie geforderten Absorptionen werden zwei koinzidierende $(Mg-C)$ -Valenzschwingungen sowohl im Ultrarot- als auch im Raman-Spektrum gefunden, $\nu_{as}(MgC_2)$ bei 502 bzw. $494cm^{-1}$ und $\nu_s(MgC_2)$ bei 425 bzw. $419cm^{-1}$. Der $(Mg-CN-Mg)$ -Gegentaktschwingung wird die Bande bei $370cm^{-1}$ zugeordnet und der entsprechenden Gleichtaktschwingung die Bande bei $292cm^{-1}$. Die gegenüber dem 2:1-Addukt um 20-30 Wellenzahlen niedrigeren Lagen der Schwingungen sind plausibel, da im 1:1-Addukt die größere Anzahl an Basen-Molekülen sowohl die $(Mg-CH_3)$ -Bindungen stärker schwächt als auch schwächere $(Mg-CN-Mg)$ -Bindungen ausbildet.

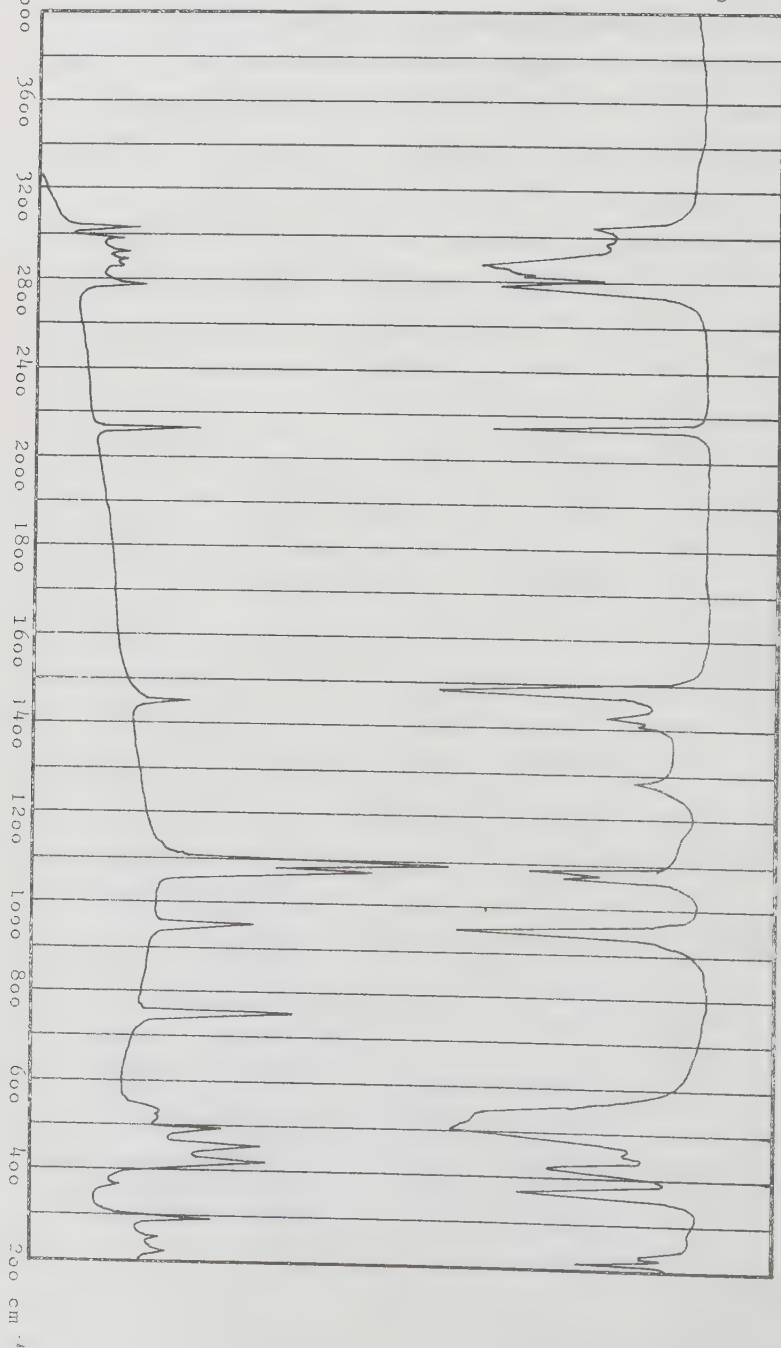
Die schwingungsspektroskopischen Daten stehen damit in Einklang mit einer Molekülstruktur $\{NMe_4[Me_2Mg \cdot CN]\}_4$ der Symmetrie C_{4h} . Der Vergleich des $[Me_2MgCN]_4^{4-}$ -Schwingungsspektrums mit dem isoelektronischen $[Me_2AlCN]_4$, dessen tetramere Struktur durch Molekulargewichtsbestimmung⁹⁰, Massenspektrum und Schwingungsspektrum gesichert ist⁹¹, zeigt, daß eine vollständige Schwingungskopplung über den 12-Ring ebenfalls nicht vorliegt. Das Auftreten einer einzigen (CN) -Valenzfrequenz sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum und die Koinzidenz der (AlC_2) -

Valenzschwingungsfrequenzen können in diesem Sinn gedeutet werden. Die deutlich längerwelligen Frequenzlagen im $\{NMe_4[Me_2Mg \cdot CN]\}_4$ sind auf die bindungslockern-
de Wirkung der negativen Ladung zurückzuführen; so werden die (CN)-Valenzschwingung im $[Me_2AlCN]_4$ bei 2220cm^{-1} und die asymmetrische Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingung bei 586cm^{-1} gefunden, in der Magnesiumverbindung dagegen bei 2145 bzw. 502cm^{-1} .

Tabelle 4: Schwingungsspektrum von $\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgCN}]\}_4$

$\text{cm}^{-1}(\text{IR})$ Int.		$\text{cm}^{-1}(\text{RE})$ Int.		Zuordnung	
3032	m	3030	m	}	(NMe_4^+)
		2980	s		
2960	s				
		2920	s		
2875	st	2880	ss	}	$\nu(\text{CH}_3)$
2850(Sch)	m	2850	ss		
2820	m				
2779	st	2780	m		
2145	st	2141	m-st		$\nu(\text{CN})$
1486	sst				$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (NMe_4^+)
		1447	m		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1416	m				$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (NMe_4^+)
1405	ss				
1287	s				
1090	st	1090	sst	}	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1072	m	1069	st		
948	sst	944	m		$\nu_{\text{as}}(\text{NC}_4)$ (NMe_4^+)
		750	st		$\nu_{\text{s}}(\text{NC}_4)$ (NMe_4^+)
530(Sch)	st	539	s-m		$\rho(\text{CH}_3)$
		528	s-m		
502	sst	494	m		$\nu_{\text{as}}(\text{MgC}_2)$
455	s	453	st		$\delta(\text{NC}_4)$ (NMe_4^+)
425	m	419	st		$\nu_{\text{s}}(\text{MgC}_2)$
371	st	369	s		$\nu(\text{Mg-CN-Mg}), \text{Ge}$
		292	st		$\nu(\text{Mg-CN-Mg}), \text{Gl}$
		250	s		
230	s				
213	m	219	s		

Abbildung 6: Schwingungsspektrum von $\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgCN}]\}_4$



2. Reaktion von Me_2Mg mit $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$

2.1. $\{ \text{NMe}_4 [(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{N}_3] \}_2$

2.1.1. Darstellung und Eigenschaften

Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden entsteht aus

$[\text{NMe}_4]\text{N}_3$ und Me_2Mg bei Raumtemperatur das Addukt

$\text{NMe}_4 [(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{N}_3]$ gemäß (7)



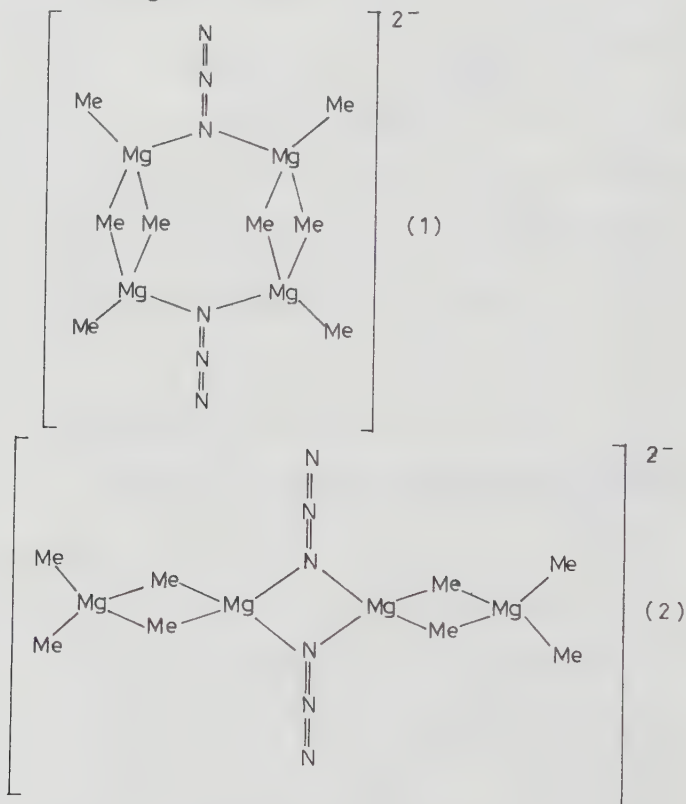
Das Produkt stellt man zweckmäßigerweise mit Einsatz eines Überschusses an Me_2Mg dar. Nach Entfernen von überschüssigem Me_2Mg erhält man ein weißes, hygroskopisches und sauerstoffempfindliches Pulver, das bei 158° unter Zersetzung schmilzt. Der gegen Schlag unempfindliche Festkörper verpufft in der freien Flamme.

Die Substanz ist in Äther, THF oder Benzol nicht merklich löslich. Mit überschüssigem Wasser und mit Nitrobenzol erfolgt eine heftige explosionsartige Reaktion.

2.1.2. Schwingungsspektrum von $\left\{ \text{NMe}_4 \left[(\text{Me}_2\text{Mg})_2 \text{N}_3 \right] \right\}_2$

Die Tabelle 5 und die Abbildung 7 zeigen das Schwingungsspektrum von $\left\{ \text{NMe}_4 \left[(\text{Me}_2\text{Mg})_2 \text{N}_3 \right] \right\}_2$.

Für die Zuordnungen werden die zwei Strukturen 1 und 2 berücksichtigt:



Diese Bauformen sind die einzigen Möglichkeiten, die mit den analytischen Befunden der Verbindung und den aus dem Schwingungsspektrum deutlich ablesbaren verbrücken-

den und terminalen Methyl-Baugruppen in Einklang gebracht werden können.

Beide Strukturen besitzen die Symmetrie D_{2h} , es kann also keine schwingungsspektroskopische Unterscheidung erfolgen.

Das Spektrum zeigt deutliche Analogien zum Schwingungsspektrum des $\{NMe_4[(Me_2Mg)_2CN]\}_2$:

Es liegt Alternativverbot vor, wovon wiederum nur die $\delta_s(CH_3)$ -Frequenzen ausgenommen sind.

Die Absorptionen der Brücken-Methylgruppen und der terminalen Methylgruppen weichen nur geringfügig von den entsprechenden Frequenzen im $\{NMe_4[(Me_2Mg)_2CN]\}_2$ ab, wie die Werte für $\delta_s(CH_3)_B: 1178$, $\delta_s(CH_3)_T: 1080$, $\delta(CH_3)_B: 600$, $\delta(CH_3)_T: 485$, $\nu_{as}(MgC_2)_B: 398$ und $\nu_s(MgC_2)_B: 380 cm^{-1}$ zeigen.

Die asymmetrische Azid-Valenzschwingung taucht als Gegentaktschwingung bei $2162 cm^{-1}$ im Ultrarot-Effekt auf; die entsprechende Gleichentaktschwingung im Raman-Effekt wird nicht gefunden. Als Gleichtakt $\nu_s(N_3)$ -Schwingung muß die starke Bande bei $1424 cm^{-1}$ im Raman-Spektrum gedeutet werden. Die auch in Einklang mit dem Kombinationston bei $3570 cm^{-1}$ stehende Lage der Schwingung ist außerordentlich hoch. Dies kann auf eine durch die Ringbildung an der $Mg \begin{array}{c} \diagup N_3 \diagdown \\ \diagdown \end{array} Mg$ - Brücke bedingte stark verzerrende Winkelbildung am α -N-Atom der Azidogruppe hervorgerufen werden, die zu einem über 120° hinausgehenden Bindungswinkel führen kann.

Nach der Theorie müßten eine $\nu_s(\text{N}_3)$ -Gleichtaktschwingung im Raman- und eine Gegentaktschwingung im IR-Spektrum auftreten.

Im Unterschied zur Cyanidverbindung werden für das $\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{N}_3]$ nur je eine $(\text{Mg}_4\text{C}_4)_\text{T}$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum bei 512 und im Raman-Spektrum bei 500cm^{-1} gefunden. Die Strukturen 1 und 2 erfordern dagegen je zwei nicht koinzidierende Banden.

Von den insgesamt vier zu erwartenden (Mg_4N_2) -Valenzschwingungen kann nur die starke Absorption bei 335cm^{-1} im IR-Effekt eindeutig identifiziert werden.

Den δ und γ -Azid-Deformationsschwingungen entsprechen die Frequenzen bei 610, 674, 683 und $812/820\text{cm}^{-1}$, wobei das geforderte Alternativverbot erfüllt ist.

Eine Entscheidung, welche der beiden Strukturvorschläge für das $\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{N}_3]$ zutrifft, ist abschließend nicht zu treffen. Azidgruppen sind sowohl in 4-Ringen, wie im

$$\text{Cl}_4\text{Sb} \begin{array}{c} \text{N}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}_3 \end{array} \text{SbCl}_4^{92},$$

als auch in 6-Ringen, wie im $(\text{Me}_2\text{AlN}_3)_3^{93}$, als Brückenglieder nachgewiesen worden. Gegen die Struktur 2 spricht, daß eine Schwingungskopplung, die aus dem Alternativverbot bei den $(\text{Mg}_4\text{C}_4)_\text{T}$ -Valenzschwingungen zwingend zu schließen ist, über zehn Atome hinweg unwahrscheinlich ist.

Außerdem sollten mit einem größeren Überschuß von Me_2Mg längere Ketten gebildet werden, da auch Me_2Mg aus Äther-Lösung in Form einer unendlichen Kette gewonnen werden

kann.

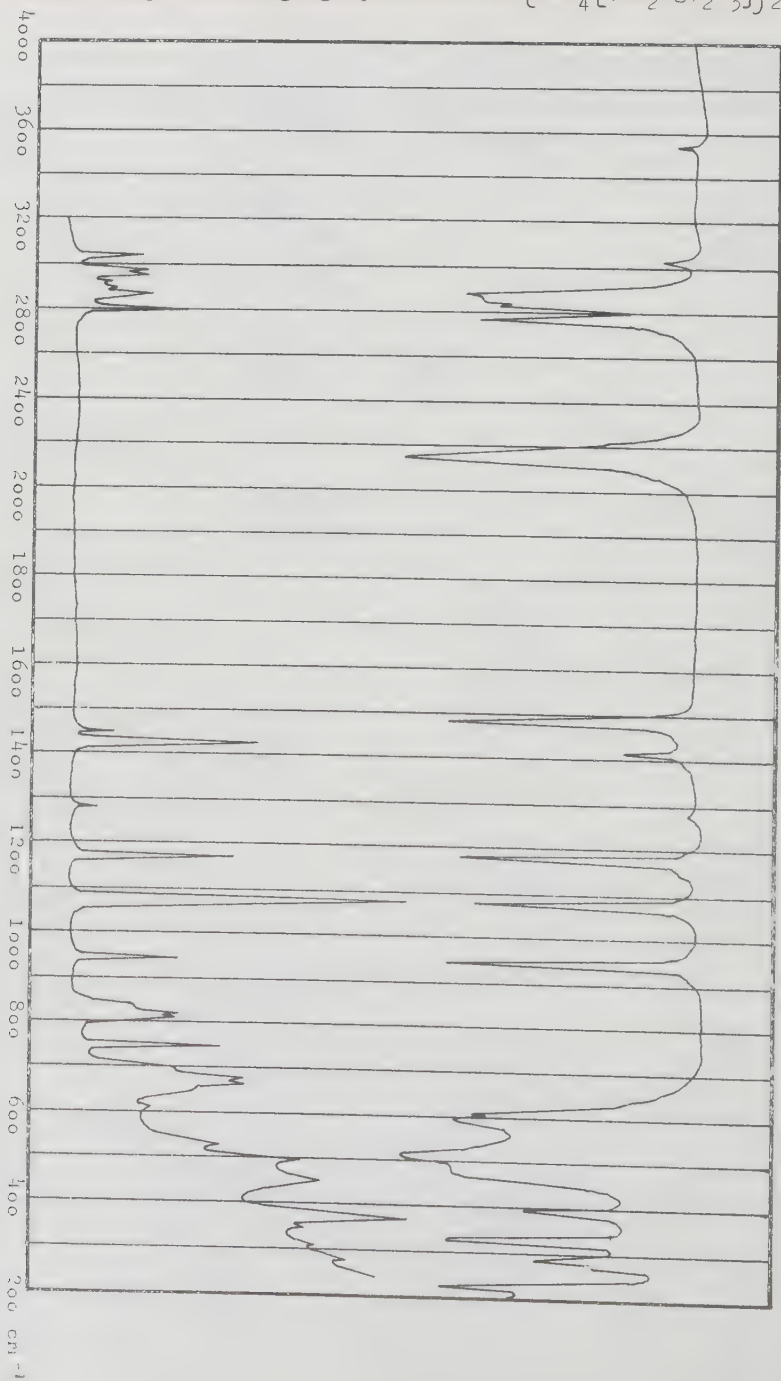
Diese Argumente sprechen daher eher für Struktur 1, zumal sie auch der für das $\left\{ \text{NMe}_4 \left[(\text{Me}_2\text{Mg})_2 \text{CN} \right] \right\}_2$ vorgeschlagenen Ringstruktur entspricht. Die sterischen Probleme sind hierbei ähnlich.

Tabelle 5 : Schwingungsspektrum von $\{:\text{Me}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{N}_3]\}_2$

$\text{cm}^{-1}(\text{IR})$	Int.	$\text{cm}^{-1}(\text{RE})$	Int.	Zuordnung
3570	s			$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) + \nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$
		3040	s	(NMe_4^+)
3028	s			
		2990	s	(NMe_4^+)
		2972	s	
		2930	ss	$\nu(\text{CH}_3)$
		2900	ss	
2885	st	2879	s	
2860(Sch)	st			
2830	m			
		2799	m	
2785	st			
2162	sst			$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3), \text{Ge}$
1486	st			$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
		1452	s	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
		1424	st	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3), \text{Gl}$
1418	s			$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1288	ss	1288	s	
1178	st	1172	st	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)_\text{B}$
1150(Sch)	ss			
1080	st	1080	sst	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)_\text{T}$
949	st	949	m	$\nu_{\text{as}}(\text{NC}_4)$
920(Sch)	ss			
		832(Sch)	m	$\delta(\text{N}_3)$
		820	m	
		812	m	$\nu_{\text{s}}(\text{NC}_4)$
		752	st	
		695(Sch)	m	$\gamma(\text{N}_3)$
		683	st	
		674	st	$\delta(\text{N}_3)$
		660(Sch)	m	
610	st	608	ss	

cm ⁻¹ (IR)	Int.	cm ⁻¹ (RE)	Int.	Zuordnung
600	st			$\delta(\text{CH}_3)_\text{B}$
		531	s	
512	sst			$\nu(\text{Mg}_4\text{C}_4)_{\text{T},\text{B}_{2\text{u}}}$ oder $\text{B}_{3\text{u}}$
		500	m	$\nu(\text{Mg}_4\text{C}_4)_{\text{T},\text{A}_{1\text{g}}}$ oder $\text{B}_{1\text{g}}$
485(Sch)	st			$\delta(\text{CH}_3)_\text{T}$
		458	m	$\delta(\text{NC}_4)$ (NMe_4^+)
398	m			$\nu(\text{MgC}_2)_\text{B}$
		380	st	$\nu(\text{MgC}_2)_\text{B}$
		352	ss	
335	st			$\nu_{\text{as}}(\text{Mg}_4\text{N}_2)$
		310	ss	
292	m			$\nu(\text{MgC}_2)_\text{B}$
285(Sch)	s	286	ss	$\nu(\text{MgC}_2)_\text{B}$
232	st			

Abbildung 7: Schwingungsspektrum von $\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{h.g})_2\text{N}_3]\}_2$



2.2. $\{NMe_4[Me_2MgN_3]\}_2$

2.2.1. Darstellung und Eigenschaften

$NMe_4[Me_2MgN_3]$ entsteht bei einer 10 Tage dauernden Reaktion von Me_2Mg mit der äquimolaren Menge $[NMe_4]N_3$ bei Raumtemperatur nach der Gleichung:



Die Reaktionsbedingungen wurden so gewählt, daß das Lösungsmittel während dieser Zeit verdampfen konnte. Dadurch wurde das Gleichgewicht in geeigneter Weise verschoben, und die Konkurrenz der Lewis-Base Et_2O gegenüber der Base Azid zurückgedrängt. Es gelang so, ein analytisch ausreichend reines $NMe_4[Me_2MgN_3]$ darzustellen, lediglich im $\nu_{as}(N_3)$ -Bereich des Schwingungsspektrums deuten noch schwache Banden auf geringe Mengen von $\{NMe_4[(Me_2Mg)_2N_3]\}_2$, $(NMe_4)_2[Me_2Mg(N_3)_2]$ und $[NMe_4]N_3$ hin.

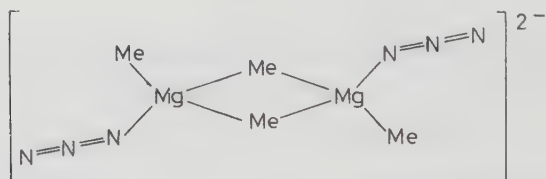
Das Präparat, ein weißes, stark hygroskopisches und luftempfindliches Pulver, schmilzt bei $93-95^{\circ}$ unter Zersetzung. Es ist in Äther, THF und Benzol nicht löslich. Die Substanz erweist sich als unempfindlich gegen Schlag. In der freien Flamme reagiert sie sofort unter schwachem Knistern.

2.2.2. Schwingungsspektrum von $\{NMe_4[Me_2MgN_3]\}_2$

Die Tabelle 6 und Abbildung 8 stellen das Schwingungsspektrum des $\{NMe_4[Me_2MgN_3]\}_2$ dar.

Der Vergleich zu $\{NMe_4[(Me_2Mg)_2N_3]\}_2$ macht deutlich, daß auch im 1:1-Addukt eine Struktur mit terminalen- und Brücken-Methyl-Baugruppen vorliegen muß. In entsprechender Weise werden die Absorptionen bei 1150/1136, 1065, 595 und 490cm^{-1} gedeutet, die den symmetrischen (CH_3) -Deformationsschwingungen und den rocking (CH_3) -Schwingungen der verbrückenden und endständigen Methylgruppen zugeordnet werden.

Berücksichtigt man außerdem das zu beobachtende vollständige Alternativverbot, dann kann für das $NMe_4[Me_2MgN_3]$ nur die folgende Struktur der Symmetrie C_{2h} vorliegen:



Von den theoretisch geforderten zwei asymmetrischen Azid-Valenz-Frequenzen taucht nur eine bei 2120cm^{-1} im Ultrarot-Effekt auf. Die zugehörige symmetrische Valenz-Frequenz stellt die Raman-Bande bei 1390cm^{-1} dar, wie aus dem Kombinationston bei 3470cm^{-1} zu schließen ist. Eine zweite mittelstarke Bande bei 1312cm^{-1} im Raman-Effekt könnte der zweiten $\nu_s(N_3)$ -Frequenz entsprechen.

Im Aziddeformationsschwingungsbereich wird nur eine Bande bei 610cm^{-1} gefunden. Der asymmetrischen $(\text{Mg}_2\text{C}_2)_T^-$ Valenzschwingung der Rasse B_u wird die Absorption bei 515cm^{-1} und der entsprechenden symmetrischen Valenzschwingung der Rasse A_g die Absorption bei 452cm^{-1} zugeordnet.

Die vier Magnesium-Kohlenstoff-Valenzfrequenzen der Brücken-methyl-Gruppen liegen mit $393, 360, 315$ und 300cm^{-1} im Erwartungsbereich dieses Schwingungstyps. In Übereinstimmung mit den $(\text{Mg}-\text{N})$ -Valenzschwingungen der übrigen Addukte wird die Absorption bei 330cm^{-1} als Gegentakts- (Mg_2N_2) -Valenzfrequenz gedeutet.

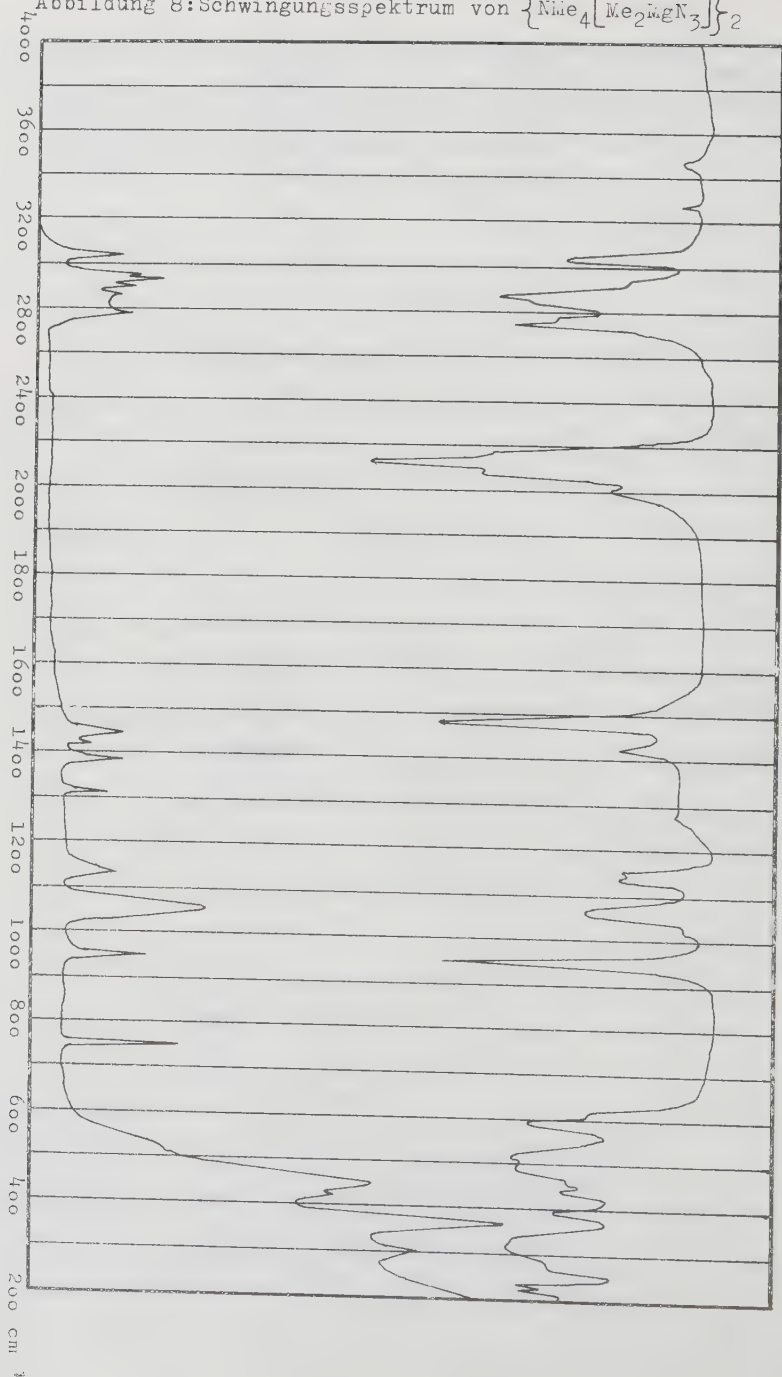
Die vorgeschlagene Struktur für das $\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgN}_3]\}_2$ überrascht zunächst, weil man eher Brücken mit Azid-Gruppen als mit Methyl-Gruppen erwarten sollte. Geht man allerdings von der Struktur des $\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{N}_3]\}_2$ aus, wo sowohl Azid- als auch Methyl-Brücken vorliegen, dann erscheint eine Bevorzugung von Methyl-Brücken nicht undenkbar.

Tabelle 6: Schwingungsspektrum von $\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgN}_3]\}_2$

$\text{cm}^{-1}(\text{IR})$	Int.	$\text{cm}^{-1}(\text{RE})$	Int.	Zuordnung
3470	s			$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) + \nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$
3290	s			
		3030	m	$\left. \begin{array}{l} \nu(\text{CH}_3) \end{array} \right\} \begin{array}{l} (\text{NMe}_4^+) \\ (\text{NMe}_4^+) \end{array}$
3020	m			
		2975	m	
2955(Sch)	s	2960	st	
		2922	m	
2865	st	2865	s	
2820(Sch)	m			
2780(Sch)	m	2780	m	
2770	st			
2160(Sch)	ss			$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ $[(\text{Me}_2\text{Mg})_2 \cdot \text{NMe}_4\text{N}_3]$
2120	ssst			$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3), \text{Ge}$
2080	s			$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ $(\text{Me}_2\text{Mg} \cdot 2\text{NMe}_4\text{N}_3)$
2000	s			$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ (NMe_4N_3)
1485	ssst			$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (NMe_4^+)
		1443	m	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
		1426	s	
1418	s			$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (NMe_4^+)
		1390	m	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3), \text{Gl}$
		1312	m	
1286	ss			
1150	m			$\left. \begin{array}{l} \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)_\text{B} \end{array} \right\}$
1136	m	1130	m	
1065	st	1060	st	$\left. \begin{array}{l} \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)_\text{T} \end{array} \right\}$
1018(Sch)	ss			

cm ⁻¹ (IR)	Int.	cm ⁻¹ (RE)	Int.	Zuordnung	
950	sst	945	m	$\nu_{as}(\text{NC}_4)$	(NMe ₄ ⁺)
		749	st	$\nu_s(\text{NC}_4)$	(NMe ₄ ⁺)
610(Sch)	m			$\delta(\text{N}_3)$	
595	st			$\varrho(\text{CH}_3)_B$	
		528(Sch)	ss		
515	st			$\nu_{as}(\text{Mg}_2\text{C}_2)_{T, B_u}$	
490	st			$\varrho(\text{CH}_3)_T$	
458(Sch)	s			$\delta(\text{NC}_4)$	(NMe ₄ ⁺)
		452	st	$\nu_s(\text{Mg}_2\text{C}_2)_{T, A_g}$	
440	m				
		430	s		
393	m			$\nu(\text{MgC}_2)_{B, B_u}$	
		360	sst	$\nu(\text{MgC}_2)_{B, A_g}$	
330(Sch)	st			$\nu(\text{Mg}_2\text{N}_2), \text{Ge}$	
315	st			$\nu(\text{MgC}_2)_{B, B_u}$	
		300	m	$\nu(\text{MgC}_2)_{B, A_g}$	
280(Sch)	m				
229	st				
219	st				

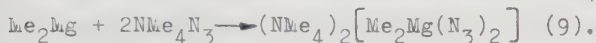
Abbildung 8: Schwingungsspektrum von $\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgN}_3]\}_2$



2.3. $(\text{NMe}_4)_2 [\text{Me}_2\text{Mg}(\text{N}_3)_2]$

2.3.1. Darstellung

Eine ätherische Me_2Mg -Lösung reagiert bei Raumtemperatur mit der stöchiometrischen Menge $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$ gemäß (9):



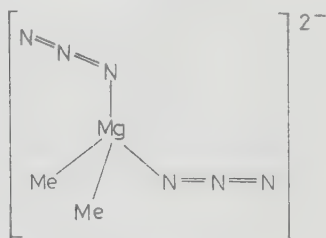
Das Addukt erhält man als Hauptprodukt, wenn man die Reaktion über zehn Tage andauern läßt und das Lösungsmittel langsam verdampfen läßt. Der Sinn dieser Bedingungen wurde schon in der Beschreibung der Darstellung von $\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgN}_3]$ erläutert. Allerdings gelang es nicht, ein reines $(\text{NMe}_4)_2 [\text{Me}_2\text{Mg}(\text{N}_3)_2]$ darzustellen; Anteile des 1:1-Adduktes und unumgesetztes $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$ lagen immer im Gemisch mit vor.

2.3.2. IR-Spektrum von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{N}_3)_2]$

In der Tabelle 7 sind die Frequenzen des Ultrarotspektrums von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{N}_3)_2]$ aufgenommen.

Dabei zeigt sich im Bereich der sehr starken asymmetrischen Azidvalenzschwingungen an den Absorptionen bei 2120 und 2000cm^{-1} das Vorliegen von $\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgN}_3]$ und $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$. Die übrigen Banden können dem $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{N}_3)_2]$ zugeordnet werden. Aus den langwelligen Lagen der $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ bei 2070 und 2050cm^{-1} kann auf endständige Azidgruppen geschlossen werden, wie ein Vergleich mit den Werten von 2087cm^{-1} für $\text{NMe}_4[\text{Me}_3\text{AlN}_3]^3$ und 2040cm^{-1} für $\text{NMe}_4[\text{Me}_3\text{GaN}_3]^4$ zeigt.

Die Zuordnung des IR-Spektrums von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{N}_3)_2]$ steht in Einklang mit der zu erwartenden C_s -Symmetrie:



Den Gegentakt- und Gleichtaktbewegungen der asymmetrischen Azid-Valenzschwingung sollten auch zwei $\nu_s(\text{N}_3)$ -Frequenzen entsprechen, allerdings wird nur eine Absorption, bei 1345cm^{-1} , gefunden. Die Lagen der $\delta_s(\text{CH}_3)$ - und $\rho(\text{CH}_3)$ -Absorptionen befinden sich in dem für endständige Methylgruppen charakteristischen Bereich. Den Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen werden die Banden

bei 496 und 410cm^{-1} und der asymmetrischen (MgN_2) -Valenzschwingung die Bande bei 310cm^{-1} zugeordnet.

Der Vergleich mit dem Schwingungsspektrum des $\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^{94}$ zeigt Übereinstimmung, was wegen der zueinander isoelektronischen Anionen $[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{N}_3)_2]^{2-}$ und $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{N}_3)_2]^-$ zu erwarten ist. So werden in der Aluminiumverbindung die $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Frequenzen bei 2122 und 2093cm^{-1} gefunden, gleichfalls nur eine $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ -Frequenz bei 1290cm^{-1} , die $\nu(\text{AlC}_2)$ -Absorptionen bei 675 und 575cm^{-1} und die (AlN_2) -Valenzschwingungsfrequenzen bei 457 und 441cm^{-1} . Die höhere negative Ladung des $[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{N}_3)_2]^{2-}$ -Anions wirkt sich in einer deutlich längerwelligen Lage der Frequenzen aus.

Tabelle 7: IR-Spektrum von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{N}_3)_2]$

cm^{-1}	Int.	Zuordnung	
3370	s	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) + \nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	
3290	s		
3020	m	$\nu(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
2770	m	$\nu(\text{CH}_3)$	
2120	m-st	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$	$(\text{Me}_2\text{Mg} \cdot \text{NMe}_4\text{N}_3)$
2070	] sst	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3), \text{Ge}$	
2050		$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3), \text{Gl}$	
2000	m	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$	(NMe_4N_3)
1486	st	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
1412	s	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
1345	s-m	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	
1150(Sch)	ss		
1070	m	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	
949	ssst	] $\nu_{\text{as}}(\text{NC}_4)$	(NMe_4^+)
920(Sch)	ss		
635(Sch)	ss	] δ und $\gamma(\text{N}_3)$	
625	s		
610(Sch)	ss		
515(Sch)	st	$\gamma(\text{CH}_3)$	
496	st	$\nu_{\text{as}}(\text{MgC}_2)$	
460(Sch)	s	$\delta(\text{NC}_4)$	(NMe_4^+)
410	ss	$\nu_{\text{s}}(\text{MgC}_2)$	
310	m	$\nu_{\text{as}}(\text{MgN}_2)$	
280(Sch)	ss		

3. Reaktion von Me_2Mg mit $\text{NMe}_4[\text{OCN}]$

3.1. $\left\{ \text{NMe}_4 \left[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{NCO} \right] \right\}_2$

3.1.1. Darstellung und Eigenschaften

$[\text{NMe}_4]\text{OCN}$ reagiert bei Raumtemperatur mit überschüssigem Me_2Mg nach der Gleichung



zu einem 2:1-Addukt.

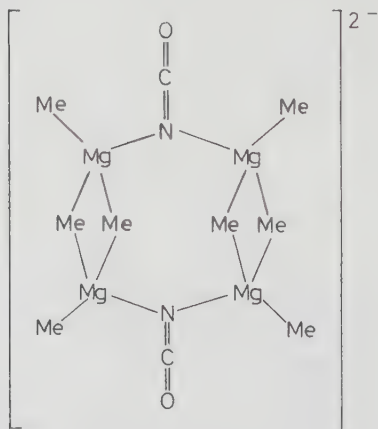
Nach 24 Stunden ist die Reaktion beendet. Die komplexe Verbindung stellt sich als weißer pulvriger Festkörper dar. Das in Äther, THF und Benzol unlösliche Präparat ist hygroskopisch und oxidationsempfindlich. Bis zu einer Temperatur von 300° konnte kein Schmelzen beobachtet werden, lediglich ein bei $\text{ca. } 90^\circ$ beginnender Sinterungsvorgang, bei dem sich die weiße Substanz gelb-braun färbte.

3.1.2. Schwingungsspektrum von $\{NMe_4[(Me_2Mg)_2NCO]\}_2$

Das Schwingungsspektrum von $\{NMe_4[(Me_2Mg)_2NCO]\}_2$ weist eine große Ähnlichkeit zum Spektrum des entsprechenden Azid-Addukts auf. Bis auf die (NCO)-Eigenschwingungen sind die Spektren nahezu identisch mit Frequenzabweichungen von maximal 15 Wellenzahlen.

Die Absorptionen für $\nu_{as}(NCO)$ und $\nu_s(NCO)$ bei 2260 und 1330cm^{-1} liegen im Bereich für stickstoffgebundene Cyanatgruppen⁹⁵. Einer asymmetrischen (Mg_4N_2) -Valenzschwingung entspricht die Frequenz von 350cm^{-1} ; die entsprechende Absorption liegt im $\{NMe_4[(Me_2Mg)_2N_3]\}_2$ bei 335cm^{-1} .

Die Übereinstimmung der Schwingungsspektren kann nur gedeutet werden, wenn man eine dem Azid-Komplex analoge Struktur für das $NMe_4[(Me_2Mg)_2NCO]$ annimmt:



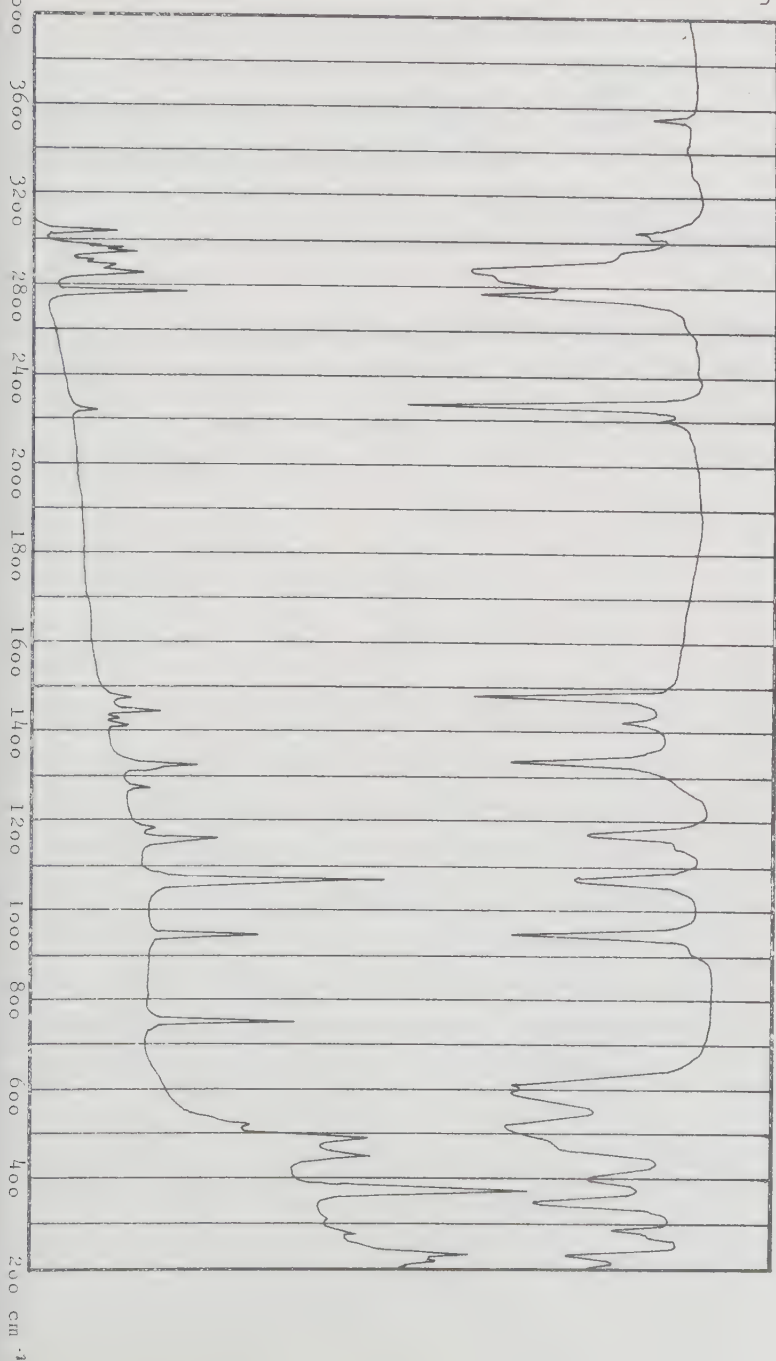
Weiterhin besitzt das Cyanat-Ion offensichtlich eine etwa gleich starke Lewis-Acidität wie das isoelektronische und isostrukturelle Azid-Ion.

Tabelle 8: Schwingungsspektrum von $\{NMe_4[(Me_2Mg)_2NCO]\}_2$

$cm^{-1}(IR)$	Int.	$cm^{-1}(RE)$	Int.	Zuordnung
3570	s			$\nu_{as}(NCO) + \nu_s(NCO)$
3035	s	3030	m	$\nu(CH_3)$
3020(Sch)	ss			
		2975	m	
2955(Sch)	m	2960	m	
		2920	s	
2885	st	2890	s	
		2865	m	
2835(Sch)	m			
2785	st	2790	st	
2260	sst	2258	s	$\nu_{as}(NCO)$
2200	s			
1485	st			$\delta_{as}(CH_3)$ (NMe₄⁺)
		1472	s	
		1445	m	$\delta_{as}(CH_3)$
		1425	s	
1415	s	1410	s	$\delta_s(CH_3)$ (NMe₄⁺)
1330	st	1325	m	$\nu_s(NCO)$
		1275	s	
		1189	s	
1173	m	1167	m	$\delta_s(CH_3)_B$
1150(Sch)	ss			
1075	m	1070	sst	$\delta_s(CH_3)_T$
949	st	942	m	$\nu_{as}(NC_4)$ (NMe₄⁺)
920(Sch)	ss			

$\text{cm}^{-1}(\text{IR})$	Int.	$\text{cm}^{-1}(\text{RE})$	Int.	Zuordnung
		749	st	$\nu_{\text{S}}(\text{NC}_4)$ (NMe ₄ ⁺)
605	st			$\delta(\text{NCO})$
595	st			$\varrho(\text{CH}_3)_\text{B}$
		526	s	
510	st			$\nu(\text{Mg}_4\text{C}_4)_{\text{T}, \text{B}_{2\text{u}}}$ oder $\text{B}_{3\text{u}}$
		490	st	$\nu(\text{Mg}_4\text{C}_4)_{\text{T}, \text{A}_{1\text{g}}}$ oder $\text{B}_{1\text{g}}$
480(Sch)	m			$\varrho(\text{CH}_3)_\text{T}$
		450	st	$\delta(\text{NC}_4)$ (NMe ₄ ⁺)
400	m			$\nu(\text{MgC}_2)_\text{B}$
		375	ss	$\nu(\text{MgC}_2)_\text{B}$
350	st			$\nu(\text{Mg}_4\text{N}_2)$
		310	ss	
292	m			$\nu(\text{MgC}_2)_\text{B}$
285(Sch)	s			
		275	s	$\nu(\text{MgC}_2)_\text{B}$
230	st	230	st	
		220	s	

Abbildung 9: Schwingungsspektrum von $\{NMe_4[(Me_2Mg)_2NCO]\}_2$



3.2. $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{NCO})_2]$

3.2.1. Darstellung

Läßt man $[\text{NMe}_4]\text{OCN}$ und Me_2Mg in Äther, in einem molaren Verhältnis von 2:1 eingesetzt, zehn Tage bei Raumtemperatur reagieren, dann erhält man das Addukt

$(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{NCO})_2]$ als Hauptprodukt. Die Reaktion gemäß (11)



genügt den Bedingungen, die schon bei der Reaktion des Me_2Mg mit einer äquimolaren Menge Azid näher beschrieben wurden.

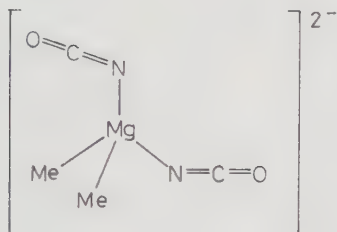
3.2.2. IR-Spektrum von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{NCO})_2]$

Das IR-Spektrum aufgeführt in Tabelle 9, zeigt, daß neben $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{NCO})_2]$ noch $\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{NCO}]\}_2$ und unumgesetztes $[\text{NMe}_4]\text{OCN}$ vorliegen.

Die dem $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{NCO})_2]$ zugeordneten Frequenzen weisen auf eine enge Verwandtschaft zum $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{N}_3)_2]$ hin.

Im Einklang mit einer zu erwartenden Struktur der Symmetrie

C_s



werden den beiden asymmetrischen (NCO)-Valenzschwingungen Banden bei 2219 und 2195cm^{-1} zugeordnet. Wie im 1:2-Azid-Addukt wird nur eine entsprechende symmetrische Valenzfrequenz gefunden. Die Absorptionen für die $\delta_s(\text{CH}_3)$ - und $\rho(\text{CH}_3)$ -Schwingungen liegen im erwarteten Bereich, ebenso die (MgC_2) -Valenzfrequenzen bei 508 und 419cm^{-1} . Aus der Lage der (MgN_2) -Valenzfrequenzen bei 332 und 320cm^{-1} läßt sich wie beim 2:1-Cyanat-Addukt auf stickstoffgebundene (NCO)-Gruppen schließen.

Tabelle 9: IR-Spektrum von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{NCO})_2]$

cm^{-1}	Int.	Zuordnung	
3530	s	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO}) + \nu_{\text{s}}(\text{NCO})$	
3400	ss		
3318	ss		
3030	m	$\nu(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
2780	st	$\nu(\text{CH}_3)$	
2255	sst	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$	$[(\text{Me}_2\text{Mg})_2 \cdot \text{NMe}_4\text{NCO}]$
2219	sst	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO}), \text{Ge u. Gl}$	
2195	sst		
2138	s-m	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$	(NMe_4OCN)
2030	ss		
1486	sst	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
1417	s	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
1312	st	$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$	
1285	ss		
1280	ss		
1240	ss		
1193	ss		
1160	ss		
1095	st	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	
1080	st		
949	sst	$\nu_{\text{as}}(\text{NC}_4)$	(NMe_4^+)
920	ss		
835	s		
628(Sch)	s	$\delta(\text{NCO})$	
611(Sch)	s		
603	st		

cm^{-1}	Int.	Zuordnung	
530(Sch)	sst	$\delta(\text{CH}_3)$	
508	sst	$\nu_{\text{as}}(\text{MgC}_2)$	
455(Sch)	s	$\delta(\text{NC}_4)$	(NMe_4^+)
419	m-st	$\nu_{\text{s}}(\text{MgC}_2)$	
332	] m-st	$\nu_{\text{as}}(\text{MgN}_2)$	
320		$\nu_{\text{s}}(\text{MgN}_2)$	
280	ss		

3.3. Versuche zur Darstellung von $\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgNCO}]$

Bei einem äquimolaren Einsatz von Me_2Mg und $[\text{NMe}_4]\text{OCN}$ erhält man ein Gemisch aus $\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{NCO}]\}_2$ und $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{NCO})_2]$, wie aus dem IR-Spektrum zweifelsfrei abzulesen ist.

4. Reaktion von Me_2Mg mit $[\text{NMe}_4]\text{SCN}$

4.1. $\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgSCN}]\}_2$

4.1.1. Darstellung und Eigenschaften

Me_2Mg in Äther reagiert während 24 Stunden bei Raumtemperatur mit $[\text{NMe}_4]\text{SCN}$ gemäß (12)



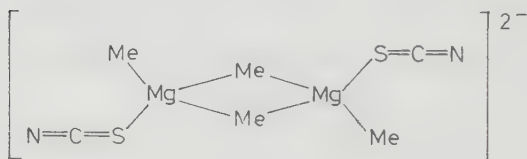
zu einem 1:1-Addukt.

Ein Überschuß an Me_2Mg führt, unabhängig von der angewandten Menge, immer zu der Verbindung $\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgSCN}]\}_2$, gleichfalls ein Überschuß an $[\text{NMe}_4]\text{SCN}$, wobei man noch unumgesetztes Thiocyanat identifizieren kann.

Das entstehende Produkt, ein weißes, feinteiliges Pulver, schmilzt bei $147-150^\circ$ unter Zersetzung. Die hygroskopische und sauerstoffempfindliche Substanz ist in Lösungsmitteln wie Äther, THF oder Benzol unlöslich.

4.1.2. Schwingungsspektrum von $\{NMe_4[Me_2MgSCN]\}_2$

In der Tabelle 10 und Abbildung 10 ist das Schwingungsspektrum von $\{NMe_4[Me_2MgSCN]\}_2$ aufgezeichnet. Bis auf wenige Ausnahmen kann keine Koinzidenz der IR- und Raman-Frequenzen festgestellt werden. Aus dem Schwingungsspektrum läßt sich daher wieder auf die Struktur der Symmetrie C_{2h} schließen:



Eine analoge Struktur wurde schon für das 1:1-Azid-Addukt vorgeschlagen, mit dessen Spektrum Übereinstimmungen bestehen. So werden die $(Mg_2C_2)_T$ -Valenzschwingungen bei 518 und 504cm^{-1} gefunden, in der Azid-Verbindung bei 515 und 452cm^{-1} . Die vier von der Theorie geforderten Magnesium-Brücken-Kohlenstoff-Valenzschwingungen treten bei 395, 377, 300 und 284cm^{-1} auf, in der Azidverbindung bei 393, 360, 315 und 300cm^{-1} . Den $\delta_s(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_3)$ -Schwingungen der verbrückenden und terminalen Methylgruppen werden die Absorptionen von 1170, 1097, 592 und 490 Wellenzahlen zugeordnet. Eine neu auftretende Bande bei 270cm^{-1} wird als die Gegentakt- (Mg_2S_2) -Valenzfrequenz gedeutet. In vergleichbarer Lage werden Metall-Schwefel-Valenzfre-

quenzen im $\text{NMe}_4[\text{Me}_3\text{AlSCN}]^3$ bei 335cm^{-1} und im $\text{NMe}_4[\text{Me}_3\text{GaSCN}]^4$ bei 236cm^{-1} gefunden.

Mit einer schwefelgebundenen Thiocyanat-Gruppe sind auch die Werte für $\nu(\text{CN})$ und $\nu(\text{CS})$ mit 2091 und 807cm^{-1} vereinbar.

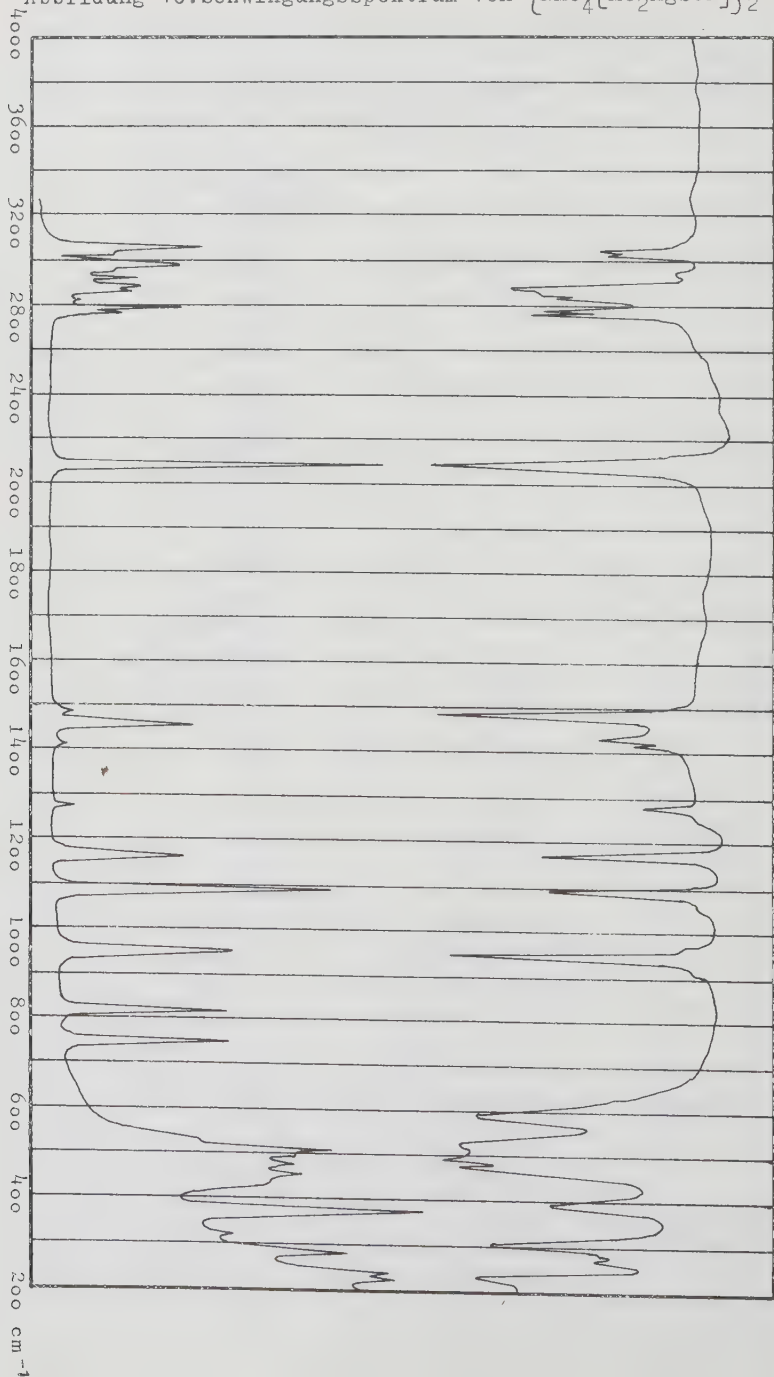
Von den zu erwartenden je zwei $\nu(\text{CN})$ - und $\nu(\text{CS})$ -Absorptionen können die beiden zufällig entarteten (CN)-Valenzfrequenzen als Gegentakt- und Gleichtakt-Schwingung identifiziert werden, dagegen nur eine im Raman-Effekt auftretende $\nu(\text{CS})$ -Schwingung.

Tabelle 10: Schwingungsspektrum von $\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{HgSCN}]\}_2$

$\text{cm}^{-1}(\text{IR})$	Int.	$\text{cm}^{-1}(\text{RE})$	Int.	Zuordnung	
3038	m	3040	m	] $\nu(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
3020	m	3030(Sch)	s		(NMe_4^+)
		2982	m		
2960	s	2960(Sch)	s		
		2928	s		
2880	st	2882	s		
2860(Sch)	m	2861	s		
2835	m				
		2821	ss		
2792	st	2799	m		
2780	st	2785	s		
2091	sst	2087	sst	$\nu(\text{CN})$	
1485	sst	1480	ss	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
		1448	m	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
1419	m				
1410	s	1409	ss	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
1286	s	1288	s		
1170	st	1167	m	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)_\text{B}$	
1097	st	1098	sst	] $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)_\text{T}$	
1061(Sch)	ss				
965(Sch)	ss			] $\nu_{\text{as}}(\text{NC}_4)$	
949	sst	947	st		(NMe_4^+)
910(Sch)	ss				
		807	st	$\nu(\text{CS})$	
		749	st	$\nu_{\text{s}}(\text{NC}_4)$	(NMe_4^+)
592	sst			$\rho(\text{CH}_3)_\text{B}$	

cm^{-1} (IR)	Int.	cm^{-1} (RE)	Int.	Zuordnung
		525 (Sch)	s	
518	sst			$\nu_{\text{as}}(\text{Mg}_2\text{C}_2)_{\text{T}, \text{B}_u}$
		504	st	$\nu_{\text{s}}(\text{Mg}_2\text{C}_2)_{\text{T}, \text{A}_g}$
490	sst	493 (Sch)	m	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{T}}$
479	sst	479	m	$\delta(\text{SCN})$
		454	m	$\delta(\text{NC}_4)$ (NMe_4^+)
		435 (Sch)	s	
395	st			$\nu(\text{MgC}_2)_{\text{B}}$
		377	sst	$\nu(\text{MgC}_2)_{\text{B}}$
		319	s	
300	sst			$\nu(\text{MgC}_2)_{\text{B}}$
281 (Sch)	s	284	m	$\nu(\text{MgC}_2)_{\text{B}}$
270	m			$\nu(\text{Mg}_2\text{S}_2), \text{Ge}$
233	sst	233	m	
		222	m	

Abbildung 10: Schwingungsspektrum von $\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{HgSCN}]\}_2$



5. Reaktion von Me_2Mg mit $[\text{NMe}_4]\text{F}$

5.1. $\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{F}]\}_2$

5.1.1. Darstellung und Eigenschaften

$\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{F}]$ entsteht während einer 25-stündigen Reaktion bei Zimmertemperatur nach (13):



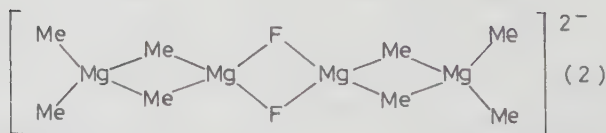
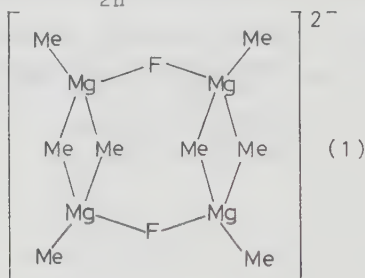
Das gleiche Produkt erhält man bei Verwendung eines Überschusses von Me_2Mg . Die Substanz liegt als weißes, feinteiliges Pulver vor, das bei $135-136^\circ$ unter Zersetzung schmilzt. Der in Äther, THF und Benzol unlösliche Festkörper ist äußerst hydrolyse- und luftempfindlich. Mit überschüssigem Wasser und mit Nitrobenzol reagiert er explosionsartig.

5.1.2. Schwingungsspektrum von $\{NMe_4[(Me_2Mg)_2F]\}_2$

Das Schwingungsspektrum von $\{NMe_4[(Me_2Mg)_2F]\}_2$ ist in Tabelle 11 und Abbildung 11 dargestellt.

Die Absorptionen treten in den gleichen Frequenzbereichen auf wie bei den CN^- -, N_3^- - und OCN^- -Addukten des Typs $\{NMe_4[(Me_2Mg)_2X]\}_2$.

Unter Berücksichtigung des auftretenden Alternativverhaltens können nur zwei Strukturmodelle, beide mit der Symmetrie D_{2h} , vorliegen:



Eine Bevorzugung der Struktur 1 sollte aus den gleichen Gründen gegeben sein wie im Falle des Azids.

Das Schwingungsspektrum kann mit einem Molekülion $\{NMe_4[(Me_2Mg)_2F]\}_2$ in Einklang gebracht werden, obwohl nicht alle theoretisch geforderten Absorptionen auftreten. So werden von vier zu erwartenden (Mg_4C_4) -Valenzschwingungen im Bereich der terminalen C-Atome nur drei

gefunden; die Bande bei 531cm^{-1} im IR-Spektrum entspricht einer B_{2u} - oder B_{3u} -Schwingung, die Banden bei 529 und 423cm^{-1} im Raman-Effekt (Mg_4C_4)-Schwingungen der Rassen B_{1g} und A_{1g} . Die totalsymmetrische Schwingung besitzt die erwartete hohe Intensität.

Als Brücken- (MgC_2) -Valenzschwingungen werden die Banden bei 410 und 375cm^{-1} im Ultrarot- bzw. Raman-Effekt identifiziert.

Sie werden in den vergleichbaren Addukten stets nahezu lagekonstant bei ca. 400 und 380cm^{-1} gefunden.

Die $\delta_s(\text{CH}_3)$ - und $\varrho(\text{CH}_3)$ -Frequenzen der endständigen und verbrückenden Methylgruppen treten im Erwartungsbereich für diese Schwingungstypen auf.

Das Schwingungsspektrum weist nur eine Absorption auf, die einer (Mg-F) -Valenzschwingung entsprechen könnte.

Diese neu auftretende Bande liegt bei 428cm^{-1} im IR-Spektrum. Vergleichbare (Mg-F) -Valenzfrequenzen von 450 und 483cm^{-1} werden für MgF_2 berichtet⁹⁶. Ähnliche Metall-Fluor-Valenzabsorptionen von 380 und 379cm^{-1} zeigen auch die Komplexe $\text{K}[\text{Me}_3\text{GaF}]$ und $\text{NMe}_4[(\text{Me}_3\text{Ga})_2\text{F}]$ ⁵. Für diese Addukte werden gestreckte Metall-Fluor-Metall-Brücken angenommen.

Das Vorliegen solcher Strukturen wurde für $\text{K}[(\text{Et}_3\text{Al})_2\text{F}]$ durch Kristallstrukturanalyse⁷ und das IR-Spektrum⁹⁷ bewiesen.

Die Tendenz zur Ausbildung möglichst großer M-F-M- Bindungswinkel, wie zum Beispiel ca. 145° im $[\text{Me}_2\text{AlF}]_4$ ⁹⁸,

zeigt sich auch im Bestreben der Dialkylaluminium- und -galliumfluoride zur Ausbildung von 8- und 6-Ring-Strukturen^{99,100,101} im Gegensatz zu den dimeren Aluminium- und Gallium-Dialkylchloriden¹⁰².

Eine Aussage über den Mg-F-Mg-Bindungswinkel im $\{NMe_4[(Me_2Mg)_2F]\}_2$ kann aus den schwingungsspektroskopischen Befunden allein nicht getroffen werden.

Allerdings ergibt sich aus der Tendenz des Fluors zu großen Metall-Fluor-Metall-Bindungswinkeln ein weiteres Argument für eine Bevorzugung der Struktur 1.

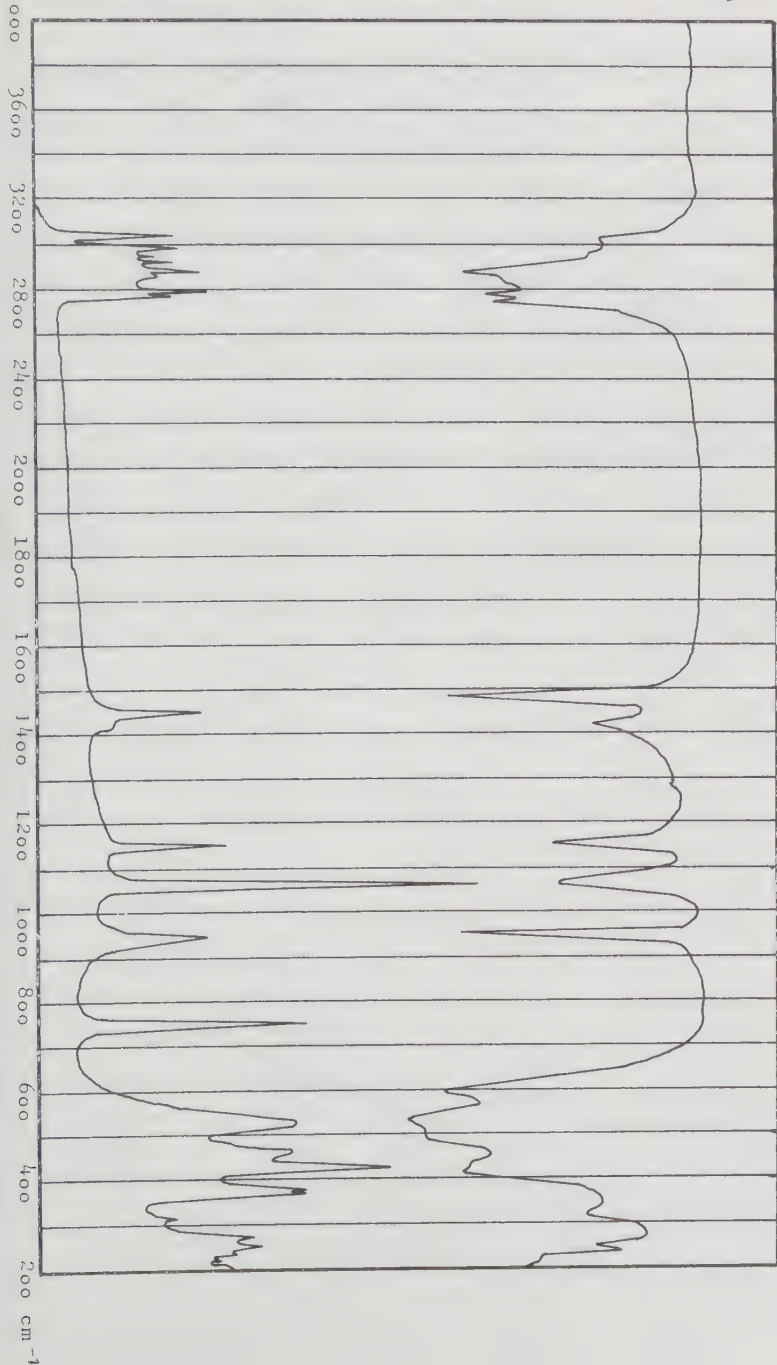
Das erwartete Fehlen von (Mg-F)-Banden im Raman-Spektrum deutet auf eine starke Polarität der Magnesium-Fluor-Bindungen hin. Aus dem gleichen Grund konnten auch in den Fluoro-Komplexen des Trimethylgalliums⁵ und im $[Me_2AlF]_4$ ⁹⁹ keine (Mg-F)-Raman-Frequenzen gefunden werden.

Tabelle 11: Schwingungsspektrum von $\{NMe_4[(Me_2Mg)_2F]\}_2$

$cm^{-1}(IR)$	Int.	$cm^{-1}(RE)$	Int.	Zuordnung
3028	s	3028	m	(NMe_4^+)
		2979	m	
2960(Sch)	s	2956	s	
		2921	m	
2865	sst	2872	m	$\nu(CH_3)$
2845(Sch)	m	2840	ss	
2815(Sch)	m			
2787	st	2790	m	
2769	st	2770	s	
1485	sst			$\delta_{as}(CH_3)$ (NMe_4^+)
		1446	m	$\delta_{as}(CH_3)$
1416	s	1410 (Sch)	ss	$\delta_s(CH_3)$ (NMe_4^+)
1285	ss			
1155	st	1149	m	$\delta_s(CH_3)_B$
1070	st	1066	sst	$\delta_s(CH_3)_T$
949	sst	944	m	$\nu_{as}(NC_4)$ (NMe_4^+)
		749	st	$\nu_s(NC_4)$ (NMe_4^+)
598	sst			$\rho(CH_3)_B$
531	sst			$\nu(Mg_4C_4)_T, B_{2u}$ oder B_{3u}
		529	st	$\nu(Mg_4C_4)_T, B_{1g}$
490(Sch)	sst			$\rho(CH_3)_T$
		471	st	$\delta(NC_4)$ (NMe_4^+)
428(Sch)	st			$\nu(Mg_4F_2)$
		423	sst	$\nu(Mg_4C_4)_T, A_{1g}$
410	st			$\nu(MgC_2)_B$

$\text{cm}^{-1}(\text{IR})$	Int.	$\text{cm}^{-1}(\text{RE})$	Int.	Zuordnung
		375	st	$\nu(\text{MgC}_2)_\text{B}$
		370	st	
320	s			$\nu(\text{MgC}_2)_\text{B}$
		307	s	
		270	m	$\nu(\text{MgC}_2)_\text{B}$
255	s	250	m	
		240	ss	
230(Sch)	m			
		220	ss	

Abbildung 11: Schwingungsspektrum von $\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{F}]\}_2$



5.2. Versuche zur Darstellung von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{MgF}_2]$

Me_2Mg in Äther reagiert bei Raumtemperatur mit einer entsprechenden Menge $[\text{NMe}_4]\text{F}$ während 10 Tagen gemäß (14):



Die Reaktionsbedingungen wurden so gestaltet, daß eine für die Darstellung des $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{MgF}_2]$ günstige Gleichgewichtseinstellung erreicht wurde. Trotzdem gelang es nicht, eine einheitliche Substanz zu erhalten. Wie dem IR-Spektrum in Tabelle 12 zu entnehmen ist, liegen neben

$(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{MgF}_2]$ noch unumgesetztes $[\text{NMe}_4]\text{F}$ und $\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{F}]\}_2$ vor. Die dem $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{MgF}_2]$ zuzuordnenden Banden deuten auf eine den Addukten $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{N}_3)_2]$ und $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{Mg}(\text{NCO})_2]$ analoge Struktur von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{MgF}_2]$ hin. Als (MgF_2) -Valenzschwingung ist die starke Absorption von 445cm^{-1} zu deuten.

Tabelle 12: IR-Spektrum von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{MgF}_2]$

cm^{-1}	int.	Zuordnung	
3018	m	$\nu(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
2780	st	$\nu(\text{CH}_3)$	
2765	st	$\nu(\text{CH}_3)$	
1510(\text{Sch})	s	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
1485	sst	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
1420	ss		
1410(\text{Sch})	ss	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	(NMe_4^+)
1168	ss		
1137	s		
1087	s		
1065	m	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)_T$	
1060(\text{Sch})	s		
965	m	$\nu_{\text{as}}(\text{NC}_4)$	(NMe_4^+)
950	sst	$\nu_{\text{as}}(\text{NC}_4)$	(NMe_4^+)
890	ss		
832	m		
746	s-m		
590	m	$\rho(\text{CH}_3)_B$	
520	sst	$\nu_{\text{as}}(\text{MgC}_2)_T$	
490(\text{Sch})	sst	$\rho(\text{CH}_3)_T$	
445	st	$\nu_{\text{as}}(\text{MgF}_2)$	
395	m	$\nu_{\text{s}}(\text{MgC}_2)_T$	
355(\text{Sch})	m		
280	s		

5.3. Versuche zur Darstellung von $\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgF}]$

Bei einem äquimolaren Einsatz von Me_2Mg und $[\text{NMe}_4]\text{F}$ entsteht ein Gemisch aus $\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{F}]\}_2$ und $(\text{NMe}_4)_2[\text{Me}_2\text{MgF}_2]$, wie aus dem IR-Spektrum ersichtlich ist.

Zu erwarten wäre dagegen ein dem $\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgCN}]\}_4$ analoges Addukt, entsprechend dem Verhalten des Me_3Al .

6. Reaktion von Me_2Mg mit $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$

6.1. $\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgCl}]\}_2$

6.1.1. Darstellung und Eigenschaften

Läßt man $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$ bei Raumtemperatur drei Tage mit überschüssigem Me_2Mg in Äther reagieren, erhält man die komplexe Verbindung $\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgCl}]$. Die Reaktion, die nach (15)

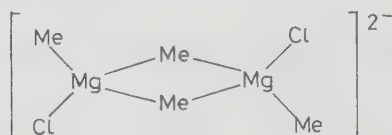


verläuft, führt bei einem Einsatz von überschüssigem $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$ zu einem Gemisch von $\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgCl}]$ und unumgesetztem $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$. Das Addukt liegt in Form eines weißen, hygroskopischen und sauerstoffempfindlichen Pulvers vor. Es ist in Äther, THF und Benzol nicht merklich löslich und schmilzt bei $132-135^\circ$ unter Zersetzung.

6.1.2. Schwingungsspektrum von $\{NMe_4[Me_2MgCl]\}_2$

Das Schwingungsspektrum des $\{NMe_4[Me_2MgCl]\}_2$ ist in Tabelle 13 und Abbildung 12 dargestellt.

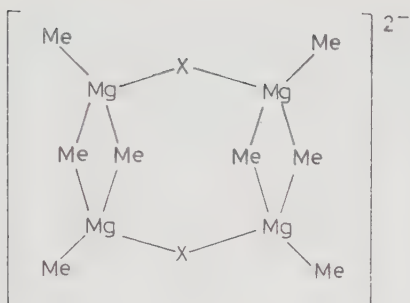
Die Zuordnungen stehen in Einklang mit der Struktur



die eine Symmetrie C_{2h} aufweist. Entsprechend dem Erwartungsspektrum werden zwei $(Mg_2C_2)_T$ -Valenzfrequenzen gefunden, die Gegentaktschwingung im IR-Spektrum bei 494cm^{-1} und die Gleichentaktschwingung im Raman-Effekt bei 479cm^{-1} . Die geforderten Magnesium-Kohlenstoff-Valenzfrequenzen des 4-Rings liegen bei 388, 362, 292 und 272cm^{-1} . Der Wert von 262cm^{-1} für die (Mg_2Cl_2) -Valenzfrequenz der Klasse B_u erscheint plausibel im Vergleich zur $(Mg-S)$ -Valenzfrequenz von 270cm^{-1} im $\{NMe_4[Me_2MgSCN]\}_2$, da in beiden Systemen vergleichbare Massenverhältnisse vorliegen.

Die Erklärung für die vorliegende Struktur, die analog zur Struktur des Thiocyanat-Addukts ist, dürfte in der Lewisbasen-Stärke des Chlorid-Ions zu suchen sein.

Aufgrund der gegenüber F^- , CN^- , N_3^- und OCN^- geringeren Basizität des Chlorid-Ions ist einerseits eine Verknüpfung mit einer zweiten Me_4Mg_2 -Einheit zu einem Ring



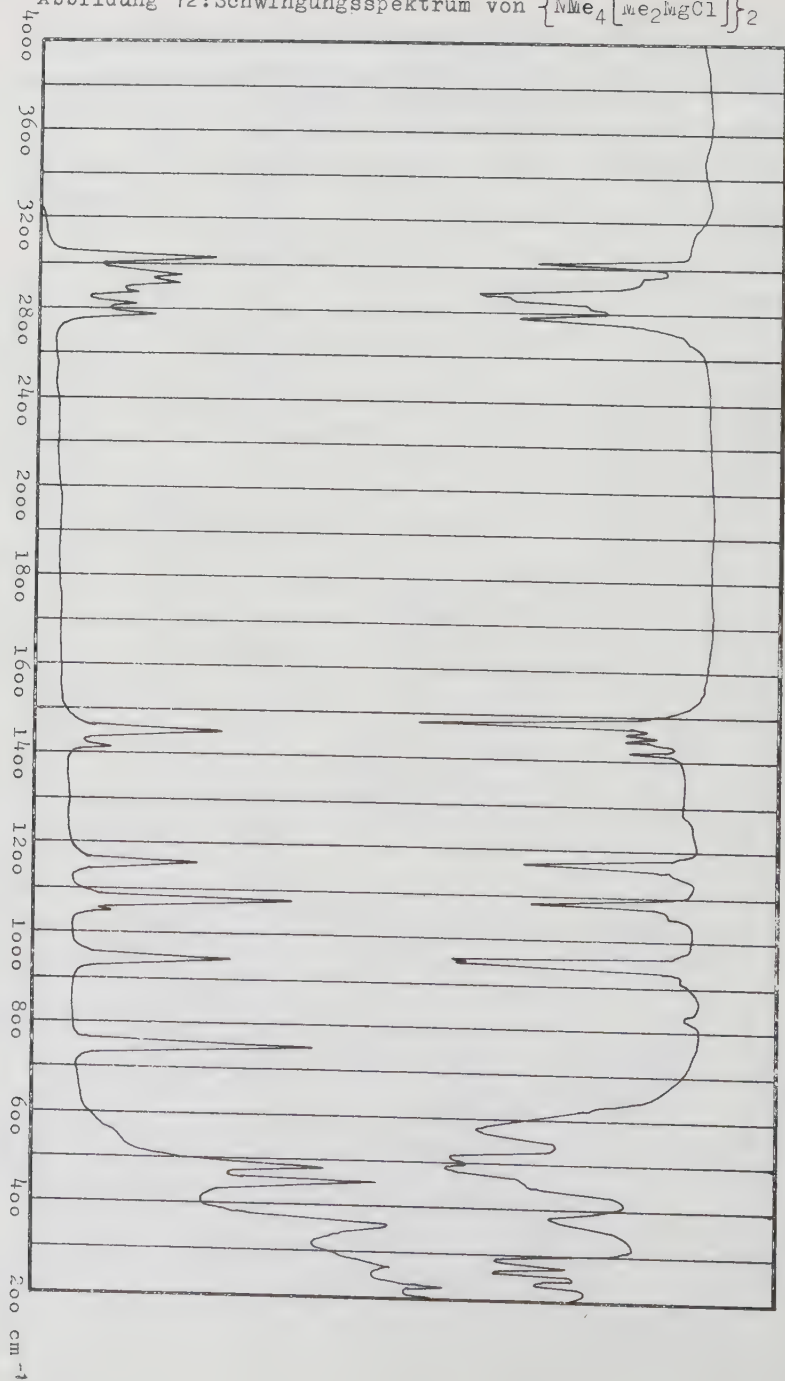
nicht mehr möglich, andererseits kann auch weiteres $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$ die Verbindung $\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgCl}]\}_2$ nicht mehr verändern.

Tabelle 13: Schwingungsspektrum von $\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgCl}]\}_2$

cm ⁻¹ (IR)	Int.	cm ⁻¹ (RE)	Int.	Zuordnung	
3021	m	3020	st	ν(CH ₃)	(NMe ₄ ⁺)
2955(Sch)	s	2950	m		
		2919	m		
2895	st				
2870(Sch)	m	2865	s		
2820(Sch)	s				
		2810	s		
2785	m	2783	m		
1486	sst			δ _{as} (CH ₃)	(NMe ₄ ⁺)
1469	s				
1453	s	1451	st	δ _{as} (CH ₃)	
1416	s	1410	s	δ _s (CH ₃)	(NMe ₄ ⁺)
1280(Sch)	ss				
1165	m	1160	m	δ _s (CH ₃) _B	
1087	m	1083	sst	δ _s (CH ₃) _T	
1070(Sch)	ss	1067	s		
950	sst			ν _{as} (NC ₄)	(NMe ₄ ⁺)
945	sst	942	st		
910(Sch)	ss				
832	ss				
		747	sst	ν _s (NC ₄)	(NMe ₄ ⁺)
581	st			ϕ(CH ₃) _B	
510	sst			ϕ(CH ₃) _T	
494	sst			ν _{as} (Mg ₂ C ₂) _{T, B_u}	

$\text{cm}^{-1}(\text{IR})$	Int.	$\text{cm}^{-1}(\text{RE})$	Int.	Zuordnung
		479	st	$\nu_s(\text{Mg}_2\text{C}_2)_{\text{T}, \text{A}_g}$
460(Sch)	m	454	sst	$\delta(\text{NC}_4)$ (NMe_4^+)
388	m			
		362	st	] $\nu(\text{MgC}_2)_B$
292	st			
		272	m	
262	st			$\nu(\text{Mg}_2\text{Cl}_2), \text{B}_u, \text{Ge}$
232	m			
		219	m	

Abbildung 12: Schwingungsspektrum von $\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgCl}]\}_2$



7. Versuche zur Reaktion von Me_2Mg mit $[\text{NMe}_4]\text{Br}$

Bei den Versuchen zur Umsetzung des Me_2Mg mit $[\text{NMe}_4]\text{Br}$ konnten keinerlei Anzeichen für eine Reaktion festgestellt werden. Offensichtlich reicht die Lewis-Basen-Stärke des Bromids für eine Adduktbildung mit Me_2Mg nicht aus. Darin zeigt sich deutlich die Abstufung der Basen-Stärke innerhalb der Halogenide.

Während mit Fluorid ein Addukt der Zusammensetzung $(\text{Me}_2\text{Mg})_2 \cdot \text{NMe}_4\text{F}$ gebildet wird, erhält man mit Chlorid nur noch ein 1:1-Addukt und keine Reaktion mehr mit Bromid. Die Befunde lassen außerdem einen Vergleich der Lewis-Acidität von Me_2Mg mit Me_3Ga und Me_3Al zu. Für die stärkste Lewis-Säure Me_3Al reicht bereits $[\text{NMe}_4]^+\text{J}^-$ zur Bildung eines Komplexes $\text{NMe}_4[\text{Me}_3\text{AlJ}]^{81}$ aus; Me_3Ga benötigt schon die stärkere Lewis-Base $[\text{NMe}_4]\text{Br}$ für eine Adduktbildung, und Me_2Mg reagiert nur noch mit Chlorid und Fluorid.

8. Versuche zur Reaktion von Me_2Mg mit komplexen Cyaniden

Wie im Falle des Methyllithiums konnten bei einem Einsatz von Me_2Mg mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ keine Hinweise für eine Reaktion beobachtet werden.

Die Erklärung dafür dürfte in der zu schwachen Lewis-Acidität des Me_2Mg zu suchen sein.

V. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter hochreinem, trockenem Stickstoff oder im Hochvakuum durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Molekularsieb getrocknet und destilliert. MeLi in Äther wurde jeweils frisch hergestellt; die ätherische Me_2Mg -Lösung wurde einem im Kühlschrank aufbewahrten Vorrat entnommen.

Die eingesetzten Tetramethylammoniumsalze mußten vor einem Einsatz gepulvert werden und anschließend etwa 1 Stunde im Hochvakuum getrocknet werden.

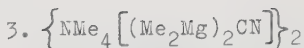


Zu 436mg $\left[\text{NMe}_4 \right] \text{CN}$ (= 4,36m Mol) gibt man die einem äquimolaren Ansatz entsprechende Menge von 5,9ml einer 0,74m-Lösung von MeLi in Diäthyläther. Nach Zugabe von weiteren ca. 10ml Äther wird die Reaktionsmischung 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der in quantitativer Ausbeute entstandene Festkörper wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum etwa 2 Stunden getrocknet.



445mg $\left[\text{NMe}_4 \right] \text{SCN}$ (= 3,37m Mol) werden, entsprechend einem äquimolaren Ansatz, mit 4,3ml einer 0,79m Lösung von MeLi in Diäthyläther versetzt.

man läßt die Mischung etwa 7 Tage unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur reagieren, bis nur noch eine geringe Menge Lösungsmittel vorhanden ist. Danach wird der feste Anteil abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet.



384mg $[\text{NMe}_4]\text{CN}$ (= 3,84m Mol) läßt man mit 40,0ml 0,31m Me_2Mg -Äther-Lösung 24 Stunden bei Raumtemperatur unter Rühren reagieren. Der Festkörper wird abfiltriert, durch Waschen mit Äther von anhaftendem Me_2Mg befreit und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute von ca. 580mg entspricht dem theoretischen Wert.



420mg $[\text{NMe}_4]\text{CN}$ (= 4,20m Mol) werden mit der äquimolaren Menge von 14,0ml einer ätherischen 0,30m Me_2Mg -Lösung bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt. Der Festkörper wird mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es resultiert die theoretisch zu erwartende Menge von $\text{Me}_2\text{Mg} \cdot \text{NMe}_4\text{CN}$.

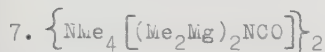


352mg $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$ (= 3,03m Mol) versetzt man mit 40,0ml 0,31m Me_2Mg -Äther-Lösung (= 12,40m Mol Mg) und läßt 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Der feste Anteil wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Zu 283mg $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$ (= 2,44m Mol) werden 7,9ml einer 0,31m Lösung von Me_2Mg in Äther (= 2,45m Mol Mg) gegeben. Nach etwa 10 Tagen ist das Lösungsmittel nahezu vollständig verdampft. Das feste Reaktionsprodukt wird durch Filtrieren

vom restlichen Lösungsmittel abgetrennt und anschließend im Hochvakuum getrocknet.



377mg $[NMe_4]OCN$ (= 3,25m Mol) versetzt man mit 45,0ml einer 0,31m ätherischen Me_2Mg -Lösung (= 13,95m Mol Mg) und läßt 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Der Festkörper wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Zu 363mg $[NMe_4]SCN$ (= 3,13m Mol) wird die äquimolare Menge von 10,5ml 0,30m Me_2Mg -Äther-Lösung gegeben. Nach 24 stündigem kühlen während Raumtemperatur filtriert man den festen Anteil ab, wäscht mit Äther und trocknet im Hochvakuum.



405mg $[NMe_4]F$ (= 4,35m Mol) werden mit 50,0ml einer ätherischen 0,31m Me_2Mg -Lösung (= 15,50m Mol Mg) versetzt und 25 Stunden während Raumtemperatur gerührt.

Die überschüssige Me_2Mg -Lösung wird durch Filtration abgetrennt und der resultierende Festkörper mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



465mg $[NMe_4]Cl$ (= 4,25m Mol) und 50,0ml einer 0,30m Lösung von Me_2Mg in Äther (= 15,0m Mol) läßt man 3 Tage

während Raumtemperatur unter ständigem Rühren reagieren. Die entstandene feste Substanz wird von der überschüssigen Me_2Mg -Lösung abgefrittet, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

11. Analysen

Die C, H, N, S, F und Li-Bestimmungen wurden von der Firma A. Bernhardt, 5251 Elbach über Engelskirchen durchgeführt. Vom Autor wurden Magnesium mit EDTA¹⁰³ und Chlorid nach der Methode von Vollhard¹⁰⁴ bestimmt.

Analysen der Lithiumverbindungen

MeLi·Nme ₄ X	Li(%)		C(%)		H(%)		N(%)		S(%)	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
CN ⁻ (1:1)	5,37	5,74	58,67	59,02	11,98	12,30	22,57	22,95		
SCN ⁻ (1:1)	3,46	4,48	41,02	46,75	7,60	9,74	18,97	18,19	21,73	20,84

Analysen der Magnesiumverbindungen

Me ₂ Mg·Nme ₄ X	Mg(%)		C(%)		H(%)		N(%)		S(%), bzw. F(%), bzw. Cl(%);	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
CN ⁻ (2:1)	23,3	23,30	51,67	51,77	11,18	11,51	13,22	13,41		
CN ⁻ (1:1)	1,76	1,75	54,16	54,44	11,42	11,66	18,36	18,14		
N ₃ ⁻ (2:1)	2,13	2,103	42,95	42,74	10,78	10,69	24,22	24,91		
N ₃ ⁻ (1:1)	13,8	14,27	42,01	42,28	10,36	10,58	32,59	32,88		
NCO ⁻ (2:1)	2,11	2,162	47,87	48,09	10,51	10,69	12,34	12,47		
SCN ⁻ (1:1)	13,0	13,02	44,87	45,06	9,64	9,64	14,83	15,01	17,34	17,20
F ⁻ (2:1)	23,6	24,18	47,27	47,62	11,69	11,91	6,85	6,96	9,64	9,44
Cl ⁻ (1:1)	14,4	14,84	43,69	43,96	10,78	10,99	8,71	8,55	21,2	21,70

12. IR- und Raman-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit den Geräten 225 und 475 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Von den Substanzen wurden Nujol- bzw. Hostaflonöl-Suspensionen bereitet, die zwischen KBr, CsJ und Polyäthylen-Scheiben spektroskopiert wurden.

Die Raman-Spektren vermaß Herr Dr. Robert Schmitt im Fachbereich Chemie der Universität Marburg auf einem Laser-Raman-Spektrographen des Typs PH1 von der Firma Soc. Coderg in Clichy/Frankreich.

13. Massenspektren

Für die Massenspektren stand das Gerät CH7 der Fa. Varian in Bremen zur Verfügung.

Die Spektren wurden unter einer Beschleunigungsenergie von 70 eV bei Temperaturen bis zu 150⁰ vermessen.

VI. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Darstellung von Komplexen des MeLi und des Me_2Mg mit Tetramethylammonium-Halogeniden und -Pseudohalogeniden beschrieben.

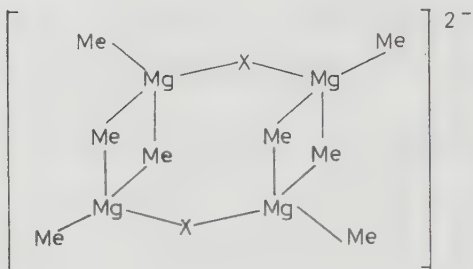
Es konnten folgende Verbindungen erhalten werden:

- (1) $\{\text{NMe}_4[\text{MeLiCN}]\}_4$
- (2) $\{\text{NMe}_4[\text{MeLiSCN}]\}_4$
- (3) $\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{CN}]\}_2$
- (4) $\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgCN}]\}_4$
- (5) $\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{N}_3]\}_2$
- (6) $\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgN}_3]\}_2$
- (7) $\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{NCO}]\}_2$
- (8) $\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgSCN}]\}_2$
- (9) $\{\text{NMe}_4[(\text{Me}_2\text{Mg})_2\text{F}]\}_2$
- (10) $\{\text{NMe}_4[\text{Me}_2\text{MgCl}]\}_2$

Aus den Schwingungsspektren werden Strukturmöglichkeiten abgeleitet. Danach liegen in den Methyllithium-Addukten Strukturen vor, die durch Anlagerung der Pseudohalogenidionen an die freien Koordinationsstellen der Li-Atome im $[\text{MeLi}]_4$ zustande kommen. Die Me_2Mg -Komplexe weisen unterschiedliche Strukturen auf. Ein zum $[\text{Me}_2\text{AlCN}]_4$ isomorpher 12-Ring der Symmetrie C_{4h} wird für das 1:1-CN⁻-Addukt vorgeschlagen.

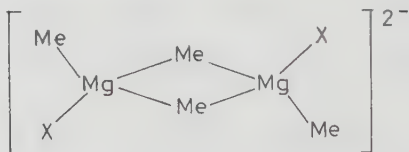
Die beiden weiteren Strukturvorschläge sind gekennzeichnet durch jeweils zwei Magnesiumatome verbrückende Methylgruppen; diese Baugruppen liegen auch im Me_2Mg selbst vor.

Eine Struktur der Symmetrie D_{2h} bzw. C_{2h}



besitzen die 2:1-Addukte des Me_2Mg mit CN^- , N_3^- , NCO^- und F^- , wobei die $(\text{Mg}-\text{CN}-\text{Mg})$ -Brücken gestreckt sind.

Die 1:1-Addukte nehmen die Struktur



mit der Symmetrie C_{2h} ein. Aus den schwingungsspektroskopischen Befunden kann auf stickstoffgebundene (NCO) -Gruppierungen und auf schwefelgebundene (SCN) -Gruppierungen in den Komplexen geschlossen werden.

VII. Literaturverzeichnis

- 1) W. Strohmeier u. F. Gernert, Chem. Ber. 95, 1420 (1962)
- 2) N. Atam, H. Müller u. K. Dehnicke, J. Organometal. Chem.
37, 15 (1972)
- 3) F. Weller, I. L. Wilson u. K. Dehnicke, J. Organometal.
Chem. 30, C1 (1971)
F. Weller u. K. Dehnicke, J. Organometal. Chem. 35, 237
(1972)
F. Weller u. K. Dehnicke, J. Organometal. Chem. 36, 23
(1972)
- 4) K. Dehnicke u. I. L. Wilson, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 1428
- 5) I. L. Wilson u. K. Dehnicke, J. Organometal. Chem. 67, 229
(1974)
- 6) N. Röder u. K. Dehnicke, J. Organometal. Chem. 33, 281
(1971)
- 7) G. Natta, G. Allegra, G. Perego u. A. Zambelli,
J. Amer. Chem. Soc. 83, 5033 (1961)
- 8) J. L. Atwood u. R. E. Cannon, J. Organometal. Chem. 47, 321
(1973)
- 9) J. L. Atwood u. W. R. Newberry, III, J. Organometal. Chem.
42, C77 (1972)
- 10) S. K. Seale u. J. L. Atwood, J. Organometal. Chem. 64, 57
(1974)
- 11) E. Weiss u. E. A. C. Lucken, J. Organometal. Chem. 2, 197
(1964)
E. Weiss u. G. Hencken, J. Organometal. Chem. 21, 265 (1970)
- 12) E. Weiss, J. Organometal. Chem. 2, 314 (1964)

- 13) Z.K.Cheema, G.W.Gibson u. J.F.Eastham, J.Amer.Chem.Soc.
85, 5517 (1963)
- 14) T.L.Brown, R.L.Gerteis, D.A.Bafus u. J.A.Ladd,
J.Amer.Chem.Soc. 86, 2135 (1964)
- 15) T.L.Brown, J.A.Ladd u. G.N.Newman, J.Organometal.Chem.
3, 1 (1965)
- 16) B.A.Dolgoplosk, V.A.Kropachev u. N.I.Nikolaev,
Doklady Akad.Nauk S.S.S.R. 110, 789 (1956)
- 17) T.V.Talalaeva, A.N.Rodionov u. K.A.Kocheshkov,
Doklady Akad.Nauk S.S.S.R. 140, 847 (1961)
- 18) T.V.Talalaeva u. K.A.Kocheshkov,
Doklady Akad.Nauk S.S.S.R. 104, 260 (1955)
- 19) S.L.Davydova, N.A.Plate u. V.A.Kargin, Russ.Chem.Rev.
39, 1082 (1970)
- 20) S.P.Patterman, I.L.Karle u. G.D.Stucky, J.Amer.Chem.Soc.
92, 1150 (1970)
- 21) R.P.Zerger u. G.D.Stucky, Chem.Comm. 1973, 44
- 22) W.Strohmeier u. K.Hümpfer, Z.Elektrochem. 60, 1111 (1956)
- 23) C.W.Kamienski u. J.F.Eastham, J.Org.Chem. 34, 1116 (1969)
- 24) G.E.Coates u. J.A.Heslop, J.Chem.Soc.(A) 1968, 514
- 25) G.Stucky u. R.L.Kunzle, J.Amer.Chem.Soc. 86, 4825 (1964)
- 26) E.C.Ashby u. R.C.Arnett, J.Organometal.Chem. 21, P29 (1970)
- 27) G.G.Eberhardt, Organometal.Chem.Rev. 1, 491 (1966)
- 28) J.K.Brown, Chem.Ind. 1972, 454
- 29) B.L.Erusalimski, I.G.Krasnosel'skaya u. I.V.Kulevskaya,
Russ.Chem.Rev. 37, 874 (1968)
- 30) B.J.Takefield, Organometal.Chem.Rev. 1, 131 (1966)

- 31) E.C. Ashby, Quart. Rev. 21, 259 (1967)
- 32) K. Ziegler, K. Nagel u. M. Patheiger, Z. anorg. allg. Chem. 282, 345 (1955)
- 33) F. Bickelhaupt, Diplomarbeit, Tübingen, 1955; siehe Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme, Stuttgart, Bd. 13/1, 1970, 127
- 34) T.L. Brown u. M.T. Rogers, J. Amer. Chem. Soc. 79, 1859 (1957)
- 35) P. Krehmer u. J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem. 369, 238 (1969)
- 36) E. Weiss, Chem. Ber. 97, 3241 (1964)
- 37) W. Schlenk u. J. Holtz, Ber. dt. chem. Ges. 50, 262 (1917)
- 38) L.D. Mc Keever, R. Waack, M.A. Doran u. E.B. Baker, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1057 (1969)
- 39) T.L. Brown, Adv. Organometal. Chem. 3, 365 (1965)
- 40) H. Gilman u. F.K. Cartledge, J. Organometal. Chem. 2, 447 (1964)
- 41) H. Gilman, A.H. Haubein u. H. Hartzfeld, J. Org. Chem. 19, 1034 (1954)
- 42) M. Schlosser, "Struktur und Reaktivität polarer Organometalle", Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1973, 5
- 43) M.F. Guest, I.H. Hillier u. V.R. Saunders, J. Organometal. Chem. 44, 59 (1972)
- 44) T.L. Brown, Pure Appl. Chem. 23, 447 (1970)
- 45) H.F. Ebel, Tetrahedron 21, 699 (1965)
- 46) G. Wittig, F.J. Meyer u. G. Lange, Ann. 571, 167 (1951)

- 47) P. West u. R. Waack, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4395 (1967)
- 48) L. M. Seitz u. T. L. Brown, J. Amer. Chem. Soc.
88, 2174 (1966)
- 49) L. D. Mc Keever, R. Waack, M. A. Doran u. E. B. Baker
J. Amer. Chem. Soc. 90, 3244 (1968)
- 50) K. C. Williams u. T. L. Brown, J. Amer. Chem. Soc.
88, 4134 (1966)
- 51) R. West u. W. Glaze, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3580 (1961)
- 52) J. Goubeau u. K. Walter, Z. anorg. allg. Chem.
322, 58 (1963)
- 53) L. M. Seitz u. T. L. Brown, J. Amer. Chem. Soc.
89, 1607 (1967)
- 54) W. Tochtermann, Angew. Chem. 78, 355 (1966)
- 55) D. T. Hurd, J. Org. Chem. 13, 711 (1948)
- 56) L. M. Seitz u. T. L. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4140 (1966)
- 57) L. M. Seitz u. B. F. Little, J. Organometal. Chem.
18, 227 (1969)
- 58) E. Weiss u. R. Wolfrum, Chem. Ber. 101, 35 (1968)
- 59) E. Weiss u. R. Wolfrum, J. Organometal. Chem.
12, 257 (1968)
- 60) J. Jamamoto u. C. A. Wilkie, Inorg. Chem. 10, 1129 (1971)
- 61) H. J. Berthold, G. Groh u. K. Stoll, Z. anorg. allg. Chem.
371, 53 (1969)
- 62) R. Waack, M. A. Doran u. E. B. Baker, Chem. Comm.
1967, 1291
- 63) D. P. Novak u. T. L. Brown, J. Amer. Chem. Soc.
94, 3793 (1972)

- 64) E.C.Ashby u. R.C.Arnett, J. Organometal. Chem.
14, 1 (1968)
- 65) J. Laemmle, E.C.Ashby u. H.M. Neumann,
J. Amer. Chem. Soc. 93, 5120 (1971)
- 66) L. Pauling, "Die Natur der chemischen Bindung",
2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1964
- 67) G. Fraenkel, D.G. Adams u. J. Williams, Tetrahedron
Letters 1963, 767
- 68) F.W. Walker u. E.C.Ashby, J. Amer. Chem. Soc.
91, 3845 (1969)
- 69) G.E. Parris u. E.C.Ashby, J. Amer. Chem. Soc.
93, 1206 (1971)
- 70) R.M. Salinger u. H.S. Mosher, J. Amer. Chem. Soc.
86, 1782 (1964)
- 71) P. Krohmer, Dissertation, Stuttgart, 1965
- 72) K. Ziegler u. E. Holzkamp, Ann. 605, 93 (1957)
- 73) J.L. Atwood u. G.D. Stucky, J. Amer. Chem. Soc.
91, 2538 (1969)
- 74) G.E. Coates u. J.A. Heslop, J. Chem. Soc. (A) 1966, 26
- 75) V.R. Magnuson u. G.D. Stucky, Inorg. Chem. 8, 1427 (1969)
- 76) J. Toney u. G.D. Stucky, J. Organometal. Chem. 22, 241 (1970)
- 77) J.A. Nackashi u. E.C.Ashby, J. Organometal. Chem.
35, C1 (1972)
- 78) G.L. Bottger u. A.L. Geddes, Spectrochim. Acta 21, 1701 (1965)
- 79) M.A. Hooper u. D.W. James, Austral. J. Chem. 24, 1331 (1971)
- 80) P. Gray u. T.C. Waddington, Trans. Faraday Soc.
53, 901 (1957)

- 81) J.L.Atwood u. P.A.Milton, J.Organometal.Chem.
36, C1 (1972)
- 82) K.Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 2nd edn., Wiley-Interscience, New York, 1970
- 83) D.F.Shriver, J.Amer.Chem.Soc. 85, 1405 (1963)
- 84) H.G.Nadler, J.Pebler u. K.Dehnicke, Z.anorg.allg.Chem.
404, 230 (1974)
- 85) T.Ehemann, Dissertation, Marburg, 1973
- 86) E.G.Hoffmann, Z.Elektrochem. 64, 616 (1960)
- 87) T.Ogawa, Spectrochim.Acta 24A, 15 (1968)
- 88) J.W.Moore, D.A.Sanders, P.A.Scherr, M.D.Glick u. J.P.Oliver, J.Amer.Chem.Soc. 93, 1035 (1971)
- 89) D.A.Sanders u. J.P.Oliver, J.Amer.Chem.Soc.
90, 5910 (1968)
- 90) G.E.Coates u. R.N.Mukherjee, J.Chem.Soc. 1963, 229
- 91) J.Müller u. K.Dehnicke, unveröffentlicht
- 92) U.Müller u. K.Dehnicke, Z.anorg.allg.Chem.
350, 113 (1967)
- 93) J.Müller u. K.Dehnicke, J.Organometal.Chem.
12, 37 (1968)
- 94) N.Röder, Dissertation, Marburg, 1974
- 95) J.S.Thayer u. R.West, Adv.Organometal.Chem.
5, 169 (1967)
- 96) D.E.Mann u. G.V.Calder, J.Chem.Phys. 46, 1138 (1967)
- 97) A.Mach, Coll.Czechoslov.Chem.Comm. 29, 3157 (1964)

- 98) G.Gundersen, T.Haugen u. A.Haaland, J.Organometal.Chem.
54, 77 (1973)
- 99) J.Weidlein u. V.Krieg, J.Organometal.Chem.
11, 9 (1968)
- 100) A.W.Laubengayer u. G.F.Lengnick, Inorg.Chem.
5, 503 (1966)
- 101) H.Schmidbaur, J.Weidlein, H.-F.Klein u. K.Eiglmeier,
Chem.Ber. 101, 2268 (1968)
- 102) J.Weidlein, J.Organometal.Chem. 17, 213 (1969)
- 103) G.O.Müller, "Praktikum der quantitativen chemischen
Analyse", Hirzel, Leipzig, 1966, 308
- 104) ebenda, 324

Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke
danke ich für seine Unter-
stützung bei der Durchfüh-
rung der Arbeit.

Herrn Lr. R. Schmitt danke
ich für die Aufnahme der
Raman - Spektren.

Lebenslauf

Am 2.11.1945 wurde ich in Arras/Sachsen als erstes Kind des Lehrers Hans Klopsch und seiner Ehefrau Elli, geborene Fechner, geboren.

Von Herbst 1952 bis Frühjahr 1956 besuchte ich die Volksschule in Arras. Nach der Übersiedlung meiner Eltern in die Bundesrepublik nach Buchenau, Kreis Biedenkopf, trat ich Ostern 1957 in die Sexta des Realgymnasiums in Biedenkopf ein und legte im Februar 1966 das Abitur im mathematisch - naturwissenschaftlichen Zweig ab.

Seit dem Sommersemester 1966 studiere ich an der Philipps - Universität Marburg Chemie.

Im Mai 1968 bestand ich die Vordiplomprüfung und im Oktober 1970 die mündliche Diplomhauptprüfung.

Danach fertigte ich bei Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke meine Diplomarbeit an und im Anschluß daran, seit März 1972, die vorliegende Dissertation.

Seit dem 31.8.1973 bin ich mit der Lehramtsreferendarin Jutta Klopsch, geborene Fischer, verheiratet.

